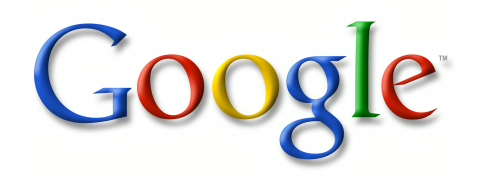




# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*HUITIÈME SÉRIE.*

1907.

---

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

MASCART ET HALLER.

---

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XI.

---

PARIS,
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

# RECHERCHE DE LA LOI DE DISTRIBUTION RÉGULIÈRE DES ÉLÉMENTS MAGNÉTIQUES D'UNE CONTRÉE A UNE DATE FIXE;

PAR M. E. MATHIAS,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences
de l'Université de Toulouse.

---

## I. — Exposé historique et théorique de la question.

Supposons que l'on ait ramené à la date du 1er janvier 1896 toutes les mesures magnétiques exécutées par moi dans le sud-ouest de la France entre 1895 et 1903 dans près de 180 localités. Ces mesures, jointes à celles que M. Moureaux a fait connaître pour les 617 stations du réseau français, donnent pour la France un total de près de 800 stations. J'ai montré, dans une publication déjà ancienne (1), la façon dont on pouvait, au moyen de Cartes peu variables avec le temps, représenter la distribution observée de ces éléments magnétiques, distribution que les travaux de M. Th. Moureaux, de M. B. Brunhes ont montré particulièrement irrégulière en certains points du territoire français. Ces irrégularités sont dues à des causes perturbatrices ou *anomalies;* si celles-ci n'existaient pas, les lignes isomagnétiques auraient des

(1) E. MATHIAS, *La construction et l'utilisation des Cartes magnétiques* (*Journ. de Phys.*, 3e s., t. VIII, 1898, p. 455).

formes très simples que la théorie permettrait de prévoir, *et la distribution du magnétisme terrestre serait régulière*. Le champ magnétique terrestre de la France au 1er janvier 1896 étant donné, par exemple, au moyen des mesures de M. Th. Moureaux, comment procéder pour éliminer en chaque station les causes perturbatrices et obtenir les valeurs *vraies* des éléments magnétiques de cette station, valeurs telles que la différence des éléments *observés* et *vrais* définisse l'*anomalie* de la station considérée? Le problème ainsi posé a été résolu de différentes façons que nous allons passer en revue.

Sauf erreur de ma part, le plus ancien procédé connu est la *méthode des districts,* qui a été appliquée par le Dr van Rijckevorsel dans la discussion des résultats de son réseau de l'archipel indien (1) et ensuite de son réseau magnétique de la Néerlande pour l'époque du 1er janvier 1891 (2). Une méthode toute semblable, bien que trouvée d'une façon indépendante de la précédente, a été employée par Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe dans leur mémorable travail sur la Carte magnétique des Iles Britanniques (3); nous nous contenterons de décrire avec détail cette dernière méthode.

*Recherches de Sir Arthur W. Rücker et de M. Thorpe.* — Les savants anglais divisaient arbitrairement leur pays en neuf districts limités (sauf l'Écosse qui formait à elle seule le district I) par des degrés de longitude et de latitude et se recouvrant partiellement. Ces districts étaient

---

(1) *Magnetische Opneming van den Indischen Archipel in de Jaren* 1874-1877, gedaan door Dr van RIJCKEVORSEL. Amsterdam, J. Müller, 1879.

(2) *A Magnetic Survey of the Netherlands for the Epoch January* 1, 1891 by Dr van RIJCKEVORSEL; 1895.

(3) W. RÜCKER and THORPE, *A Magnetic Survey of the British Isles for the Epoch January* 1, 1886 (*Phil. Trans*, t. CLXXXI, 1890, p. 53). — *A Magnetic Survey of the British Isles for the Epoch January* 1, 1891 (*Ibid.*, t. CLXXXVIII, 1896).

inégaux, mais ils avaient en moyenne 3° de latitude et 5° à 6° de longitude. On distribuait les stations dans chacun d'eux de façon que le nombre de stations par unité de surface fût sensiblement le même pour tous les districts.

La *station centrale* d'un district donné était définie par la *moyenne arithmétique* $\lambda_0$ des longitudes et la *moyenne arithmétique* $l_0$ des latitudes des stations étudiées (¹), et les éléments magnétiques $\delta_0$, $I_0$, $H_0$ de cette station centrale étaient les moyennes analogues des déclinaisons, inclinaisons et composantes horizontales de toutes les stations du district.

On calculait ensuite la variation par degré de latitude $\left(\frac{d\delta}{dl}, \frac{dI}{dl}, \frac{dH}{dl}\right)$ et par degré de longitude $\left(\frac{d\delta}{d\lambda}, \frac{dI}{d\lambda}, \frac{dH}{d\lambda}\right)$ des divers éléments magnétiques d'un district donné en admettant la constance de cette variation dans l'intérieur du district.

Supposons qu'il s'agisse de la déclinaison; le calcul de $x = \frac{d\delta}{dl}$ et de $y = \frac{d\delta}{d\lambda}$ était conduit de la manière suivante : Si $l' = l - l_0$ et $\lambda' = \lambda = \lambda_0$ sont les *coordonnées de district* d'une station quelconque $(l, \lambda)$, la déclinaison $\delta$ de cette station est reliée à la déclinaison $\delta_0$ de la station centrale $(l_0, \lambda_0)$ du district par l'équation linéaire

$$\delta = \delta_0 + x l' + y \lambda'. \tag{1}$$

Ajoutons membre à membre toutes les équations du type (1) :

(¹) On ne tient pas compte de l'altitude, dont l'influence est en général négligeable dans les Iles Britanniques. Il est bon de remarquer que, si les districts furent les mêmes pour la déclinaison, l'inclinaison et la composante horizontale, les positions des stations centrales pour ces éléments successifs furent dans quelques cas légèrement différentes, parce que, pour un petit nombre de stations, les trois éléments n'avaient pas tous été observés. Il est bon également d'observer que les *moyennes arithmétiques* dont il est question constamment sont obtenues en attribuant à chaque station un *poids* convenable proportionnel à l'exactitude présumée des observations.

1° Pour toutes les stations situées *au nord* de la station centrale;

2° Pour toutes les stations situées *à l'est* de la station centrale; en ayant soin de multiplier les deux termes de chaque équation (1) par le poids de la station à laquelle elle se rapporte et de diviser finalement chacun des membres des deux équations de condition ainsi obtenues par la somme des poids qui leur correspond respectivement. En résolvant ces deux équations par rapport à $x$ et à $y$, on obtient les variations cherchées de la déclinaison par degré de latitude et de longitude par le district considéré.

Remarquons qu'en toute rigueur les valeurs de $x$ et de $y$ ainsi obtenues ne s'appliquent qu'au voisinage immédiat des stations centrales.

Pour faire ce calcul, on élimine les stations, en petit nombre, qui présentent de très grandes anomalies magnétiques. On constate, en effet, que l'introduction d'une ou de deux stations fortement perturbées peut modifier les résultats à un degré qui dépasse de beaucoup l'erreur dont sont probablement affectées les valeurs de $x$ et de $y$ obtenues au moyen des équations de condition ([1]).

A cause précisément de cette indétermination, les auteurs ne pensent pas qu'il soit, en général, convenable d'employer pour le calcul de $x$ et de $y$ une méthode aussi encombrante que celle des moindres carrés.

Supposons toujours, pour fixer les idées, qu'il s'agisse de la déclinaison; au moyen des valeurs de $\lambda_0$, $l_0$, $\delta_0$, $\frac{d\delta}{d\lambda}$, $\frac{d\delta}{dl}$, connues pour chacune des stations centrales des neuf

---

([1]) C'est pour cette raison que Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe ont supprimé du calcul des stations centrales *Soa* et *Canna* qui appartiennent toutes deux au district I (Écosse); il est vrai qu'ils ont laissé d'autres stations dont les anomalies sont bien autrement considérables. C'est ce que montre le Tableau suivant dans lequel les anomalies de la

districts admis, Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe calculaient la déclinaison $\delta$ pour tous les points du Royaume-Uni dont la longitude était un nombre entier de degrés et la latitude un nombre entier de degrés plus 30′. Ils formaient alors un Tableau à double entrée, chaque déclinaison calculée étant à la rencontre de la ligne horizontale et de la colonne verticale définies par sa latitude et sa longitude.

---

déclinaison et de l'inclinaison sont exprimées en minutes et celles de la composante horizontale en unités du cinquième ordre décimal :

| Numéros d'ordre. | Stations de 1891. | Anomalies de la déclinaison. | Anomalies de la composante horizontale. | Anomalies de l'inclinaison. |
|---|---|---|---|---|
| 26 | Balmeanach (Skye). | — 85,6 | — 471 | + 52,4 |
| 41 | Broadford ......... | + 96,0 | — 139 | + 18,1 |
| 52 | **Canna** ............. | + **6,1** | — **549** | + **73,3** |
| 56 | Castle Bay (Barra) | -- 66,3 | — 400 | + 21,9 |
| 182*a* | Portree (*a*)........ | +118,0 | — 326 | + 37,1 |
| 182*b* | Portree (*b*)........ | — 17,0 | + 373 | — 32,7 |
| 182*c* | Portree (*c*)........ | —168,7 | — 292 | + 55,3 |
| 189 | Rodel (Harris)..... | —163,3 | + 289 | — 17,0 |
| 209 | **Soa** (Skye)........ | + **18,1** | — **517** | + **26,4** |
| 210 | **Soa** (Skye)........ | + **17,1** | — **506** | + **29,3** |
| 211 | Spelve (Mull)...... | + 9,9 | +1215 | — 72,9 |
| 238 | Uig. .............. | +128,0 | — 386 | + 25,5 |
| 864 | Templepatrick 1.... | — 5,5 | —1239 | +106,6 |
| 865 | Templepatrick 2.... | + 45,5 | —1750 | +148,8 |

Alors que *Soa* et *Canna* ont pour déclinaison des anomaliès relativement faibles, de nombreuses stations ont pour cet élément magnétique des anomalies réellement énormes, comme Portree (*a*) et (*b*), Rodel et Uig.

*Soa* et *Canna* présentent de très grandes anomalies quant à la composante horizontale; toutefois, Spelve et Templepatrick 1 et 2 en ont de beaucoup plus considérables encore.

L'anomalie de l'inclinaison est très considérable à *Canna*, mais elle est presque égalée à Spelve et dépassée de beaucoup à Templepatrick 1 et 2.

Les stations du Tableau précédent qui n'ont pas été citées, sans offrir d'anomalies aussi remarquables, restent toutefois comparables à *Canna* et à *Soa*.

Pour les points appartenant à des régions communes à deux ou trois districts, on obtient ainsi deux ou trois valeurs de $\delta$ dont on prend la moyenne. Dans les parties centrales de l'Angleterre, la concordance entre les nombres ainsi donnés par les formules linéaires propres à des districts différents est suffisamment grande pour laisser penser que la moyenne ne peut être inexacte de plus de 1′ ou 2′. Là où de plus grandes divergences apparaissent, il est, en général, facile d'en rendre compte.

Les *isogones* furent ensuite dessinées à l'aide des valeurs moyennes de la déclinaison données dans le Tableau dont il vient d'être parlé, les points où elles coupent les parallèles et les méridiens étant calculés d'après la supposition que $\frac{d\delta'}{dl}$ et $\frac{d\delta}{dl}$ peuvent être regardés comme constants dans l'intervalle d'un degré. Les courbes ainsi obtenues au moyen des formules linéaires des districts sont appelées des *courbes de districts*.

On faisait de même pour les autres éléments magnétiques I et H.

Il faut remarquer que pour tous les éléments magnétiques ces courbes de districts sont constituées, dans la partie de chaque district qui n'est commune à aucun autre, par une courbe régulière reliée à la courbe régulière du district voisin par une courbe de raccordement différente des deux arcs précédents. Les courbes de districts sont donc des espèces de lignes courbes *brisées* à travers lesquelles le sentiment de la continuité permettrait aisément de tracer une courbe continue de faible courbure représentant l'*isomagnétique vraie* correspondant à l'élément magnétique considéré. Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe trouvèrent, avec raison, préférable de chercher une formule générale dont l'équation des lignes isomagnétiques vraies se déduirait.

Supposons de nouveau qu'il s'agisse de la déclinaison. Après des essais dans le détail desquels il n'est pas inté-

ressant d'entrer, les savants anglais trouvèrent que la déclinaison $\delta$ des stations centrales des différents districts au 1er janvier 1891 pouvait être reproduite très exactement *au sud du parallèle de* 54°30′ par la formule

$$\delta = 18^\circ 37' + 18',5(l - 49,5) - 3',5\cos[45^\circ(l - 49,5)] \\ + [26',3 + 1',5(l - 49,5)](l - 4) + 0',01(\lambda - 4)^2(l - 54,5)^2,$$

dans laquelle la latitude $l$ et la longitude $\lambda$ sont exprimées en degrés et fractions de degré, les facteurs qui contiennent $l$ et $\lambda$ étant considérés comme purement numériques. L'expression précédente représente également la déclinaison des stations centrales *au nord du parallèle de* 54°30′ pourvu que l'on supprime le dernier terme

$$+ 0',01(\lambda - 4)^2(l - 54,5)^2.$$

Ces formules représentent avec exactitude (à 1′ ou 2′ près en général) les déclinaisons des stations centrales, c'est-à-dire de points que l'on considère comme dénués d'anomalie magnétique. Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe admettent qu'elles représentent les déclinaisons vraies de tous les points du Royaume-Uni.

Pour l'inclinaison il fut fait comme pour la déclinaison; les inclinaisons des stations centrales, qui sont toutes *inférieures à* 71°, sont données à 1′ ou 2′ près par la formule

$$I = 53^\circ,864 + 13^\circ,636\sqrt{1 + \frac{l - 50^\circ,855 + 0,1833(\lambda - 4)}{10,227}}.$$

Cette formule représente donc aussi les inclinaisons *vraies* inférieures à 71°; mais, pour les inclinaisons supérieures à 71°, la formule précédente s'éloignant par trop des isoclines de districts, *les inclinaisons vraies* I′ *supérieures à* 71° *furent calculées par la formule*

$$I' = \frac{11\,I - 71}{10},$$

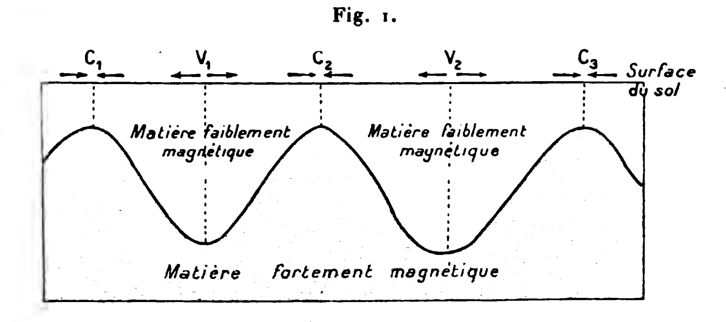
I étant donné par la formule antéprécédente.

De la même façon, les lignes *vraies* d'égale composante horizontale, assujetties à représenter les composantes horizontales des stations centrales, furent définies par les équations

$$c = 50°,066 + \frac{1}{3}[77°(1,85 - H) - 0°,42 \sin 1000°(H - 1,65)],$$
$$l = -\left(0,14097 + \frac{53°,2 - c}{120°}\right)(\lambda - 5°) + c.$$

Il est bon de remarquer que, pour tous les éléments magnétiques, les *isomagnétiques vraies* étaient astreintes,

Fig. 1.




non seulement à représenter exactement les éléments correspondants des stations centrales, mais encore à représenter l'allure moyenne des courbes de districts et à s'écarter d'elles le moins possible.

Ayant ainsi les éléments *observés* et les éléments *vrais* de chaque station, leurs différences, lorsqu'il s'agit des éléments X, Y, Z, donnent en grandeur et en signe les composantes de la force magnétique perturbatrice à la station considérée; la composante verticale de la force perturbatrice, en particulier, est considérée comme positive quand elle est dirigée vers l'intérieur du sol. Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe donnent le nom de lignes de *crêtes magnétiques* et de lignes de *vallées magnétiques* à celles qui joignent les points de la surface du sol

où la force perturbatrice verticale est maxima ou minima; ils constatent qu'en général les forces perturbatrices horizontales sont dirigées du côté des lignes de crêtes.

C'est ce que montre la figure précédente (1) dans laquelle $C_1$, $C_2$, $C_3$ représentent des lignes de crêtes, tandis que $V_1$ et $V_2$ sont des lignes de vallées.

Un *pic magnétique* est un point où la force perturbatrice verticale est maxima par rapport à toutes les stations voisines. C'est en général un centre d'attraction plus ou moins puissant, surtout si c'est un point isolé de très grande composante verticale. On observe généralement un pic magnétique à l'intersection de deux lignes de crêtes.

Un *col magnétique* est un point d'une ligne de crête où la force perturbatrice verticale est minima comparée à celle des points voisins de la même ligne; on observe ordinairement un col magnétique très net à l'intersection d'une ligne de crête et d'une ligne de vallée.

Dans les idées de Sir Arthur W. Rücker et de M. Thorpe, les anomalies magnétiques du Royaume-Uni doivent être considérées comme produites par des accumulations énormes de roches fortement magnétiques à proximité de la surface du sol.

*Réseau magnétique de la Hollande.* — La méthode suivie par le Dr van Rijckevorsel dans son réseau magnétique de la Néerlande au 1er janvier 1891 est identique à la précédente; seulement, en raison de la petitesse de la surface étudiée, le problème à résoudre était beaucoup plus simple. La Néerlande entière ne forma qu'un seul district, plus petit même que ceux du réseau anglais; il n'y avait plus qu'une station centrale que le Dr van Rijckevorsel appelle *le centre magnétique idéal du royaume;* ses éléments magnétiques furent calculés comme ceux de

(1) Cette figure représente, à peine est-il besoin de le dire, une coupe verticale du sol faite normalement aux lignes de crêtes et de vallées qui y sont représentées par les points $C_1$, $C_2$, $C_3$ et $V_1$, $V_2$.

Sir Arthur W. Rücker et de M. Thorpe, à cela près que, tandis que pour ces derniers les éléments fondamentaux furent D, H et I, éléments observés directement, le Dr van Rijckevorsel exprima tout en fonction de la composante verticale V, de la composante Ouest W et de la composante Nord N. Fort sagement, il adopta le même poids pour toutes les stations.

A cause de la petite surface de la Néerlande, les équations de district, équations linéaires à deux termes de la forme (1), suffirent pour représenter les lignes isomagnétiques vraies.

*Remarques sur la méthode des districts.* — La méthode suivie par le Dr van Rijckevorsel, Sir W. Rücker et M. Thorpe provoque les remarques suivantes. La considération des stations centrales a pour but, étant données dans chaque district des stations nombreuses affectées d'anomalies inconnues mais quelconques et nullement systématiques, d'obtenir dans chacun d'eux une station idéale que l'on puisse considérer comme absolument régulière dans tous ses éléments. La manière de faire, fort rationnelle en soi, suivie par les savants néerlandais et anglais serait rigoureuse :

1° Si les anomalies des stations de mesure étaient toujours petites ;

2° Si des régions étendues de certains districts n'étaient pas affectées d'anomalies systématiques.

Malheureusement, aucune de ces deux hypothèses n'est réalisée dans la réalité, surtout en ce qui concerne le Royaume-Uni, dont on peut dire qu'il constitue une énorme anomalie magnétique. Il s'ensuit que les stations centrales restent certainement affectées d'anomalies résiduelles, que l'on voit apparaître lorsque l'on calcule les éléments des stations centrales en omettant volontairement ou en introduisant dans le calcul certaines stations fortement anomales.

Toutefois, l'obtention de formules empiriques jouissant de la propriété de redonner très exactement les éléments des stations centrales et de conserver l'allure moyenne des courbes de districts devrait réduire à fort peu de chose les anomalies résiduelles définitives.

Il y a cependant deux circonstances qui laissent un doute dans l'esprit : c'est d'abord la forme compliquée des équations empiriques, forme qui dans les Mémoires de Sir Arthur W. Rücker et de M. Thorpe change quelquefois complètement quand on passe du réseau de 1886 à celui de 1891 et dans laquelle des polynomes, homogènes par rapport à la longitude et à la latitude géographiques, interviennent sous des signes sinus ou cosinus ; c'est ensuite le fait que la formule empirique change quand on est au nord ou au sud d'un certain parallèle, ou que l'élément magnétique considéré n'atteint pas ou dépasse une certaine valeur limite.

On ne peut s'empêcher de remarquer que les lignes isomagnétiques *vraies* d'une contrée telle que le Royaume-Uni ne sont que de petits segments des lignes isomagnétiques vraies du globe terrestre, lesquelles doivent par définition avoir une forme simple ; *a fortiori* en doit-il être de même de leurs segments anglais ou néerlandais. Comment alors se fait-il que l'équation de ces segments puisse être une fonction aussi compliquée de la longitude et de la latitude? Comment l'équation peut-elle changer quand on traverse un certain parallèle ou que l'élément magnétique en question traverse une certaine valeur critique? Nous touchons là évidemment au seul point faible des beaux Mémoires de Sir Arthur W. Rücker et de M. Thorpe, et l'on peut être porté à penser que l'obligation, dans laquelle ils se sont enfermés étroitement, d'assujettir leurs isomagnétiques *vraies* à côtoyer partout leurs lignes de districts les a écartés du bon chemin. Alors que les stations centrales donnaient des éléments ne conservant que

de faibles résidus d'anomalie, les parties des lignes de districts situées aux confins de chacun d'eux (mais en dehors des régions communes à deux ou trois districts), c'est-à-dire les plus éloignées de la station centrale, sont sûrement inexactes, puisque les coefficients qui servent à les calculer ne sont rigoureux que pour la station centrale.

L'obligation absolue pour les isomagnétiques extrêmes du Royaume-Uni de côtoyer de très près les lignes de districts des districts extrêmes a très probablement faussé la forme des isomagnétiques vraies extrêmes et obligé les savants anglais à trouver dans une formule empirique compliquée et quelquefois dans deux formules la possibilité de concilier les conditions trop nombreuses qu'ils s'imposaient.

Je crois qu'il eût mieux valu laisser complètement de côté la considération des courbes de districts, se borner à la considération des stations centrales et de leurs éléments, et déterminer au moyen de ces derniers, affectés d'erreurs résiduelles faibles, les coefficients d'un développement parabolique du second degré par rapport à la longitude et à la latitude géographiques.

Enfin, on peut remarquer qu'il est préférable, en général, de ne pas attribuer aux stations magnétiques utilisées, comme l'ont fait Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe, des poids arbitraires, car le résultat final dépend dans une large mesure du système de poids adopté et par suite est fortement arbitraire.

Ces quelques critiques mises de côté, on ne peut qu'admirer l'ordonnance magistrale des Mémoires de Sir Arthur Rücker et de M. Thorpe et adopter leurs considérations touchant la définition et la représentation des forces magnétiques perturbatrices.

*Recherches de M. Moureaux.* — Dans la recherche de la distribution théorique des éléments magnétiques de

la France au 1<sup>er</sup> janvier 1896, M. Moureaux (¹) a appliqué la méthode précédente avec quelques modifications dues à M. Angot.

Dans ce but, la France a été divisée en parties comprenant chacune un degré de longitude et un degré de latitude, soit des degrés carrés (que pour simplifier nous appellerons des carrés); on a obtenu ainsi 69 carrés, plus la Corse. Toutes les stations d'un même carré ont été groupées ensemble; *celles qui sont situées vers la limite commune de deux carrés ont été comprises dans chacun d'eux.* Le nombre des stations étant de 617, il s'en trouverait en moyenne 9 par carré. En réalité, elles ne sont pas régulièrement distribuées, en sorte que leur nombre par carré atteint 38 dans la région de Paris et se trouve réduit à 4 ou à 5 dans quelques carrés du Centre et des Alpes.

La méthode suivie consiste à déterminer, pour le milieu de chaque carré, la valeur la plus probable de chaque élément magnétique, ainsi que sa variation en longitude et en latitude. Supposons qu'il s'agisse de la déclinaison $\delta$; celle-ci, en un point quelconque d'un carré, est considérée comme donnée correctement par la formule

$$\delta = \delta_0 + x\lambda + y\varphi,$$

dans laquelle $\delta_0$ est la déclinaison du centre du carré, $\lambda$ et $\varphi$ les différences de longitude et de latitude de la station considérée et du point central, $x$ et $y$ étant deux coefficients numériques.

Dans la première approximation, on considère comme inconnues $\delta_0$, $x$ et $y$; dès lors, les $n$ stations d'un carré, et au besoin les stations voisines de ses frontières, surtout lorsque $n$ est petit, permettent la détermination de ces

(¹) Th. Moureaux, *Réseau magnétique de la France au 1<sup>er</sup> janvier* 1896, 2<sup>e</sup> Partie (*Ann. du Bur. cent. météor.*, t. I, 1898, p. B. 57).

inconnues à l'aide d'un nombre d'équations généralement très supérieur à 3. La méthode employée pour ce calcul était la méthode de Cauchy ([1]). Les valeurs de $\delta_0$ obtenues ainsi n'étaient pas définitives, car elles étaient visiblement affectées par les anomalies des carrés correspondants, surtout dans le bassin de Paris et dans la région centrale de la France; on les considérait simplement comme *provisoires*. Afin de dégager l'influence des anomalies, on a ensuite groupé toutes les valeurs provisoires de $\delta_0$ tout le long d'un même parallèle, et, prenant pour base le méridien de Paris qui divise la France de l'Ouest à l'Est en deux parties à peu près égales, on a formé pour chacun de ces parallèles une nouvelle série d'équations de la forme

$$d' = \delta_0 + a'x, \qquad (1)$$

$d'$ représentant la déclinaison sur le méridien de Paris, $x$ la différence de longitude avec ce méridien, et $a'$ la variation de déclinaison pour 1 degré de différence de longitude. La résolution de ces équations par la méthode de Cauchy a conduit aux valeurs approchées de la déclinaison sur le méridien de Paris pour les points de latitude 50° 30′, 49° 30′, ..., 43° 30′, ainsi que la variation $a'$ de cet élément pour chaque degré de longitude le long de ce méridien. La comparaison des valeurs successives obtenues par l'équation (1) ayant montré une allure encore troublée pour certaines d'entre elles, on a régularisé ces valeurs au moyen de l'équation

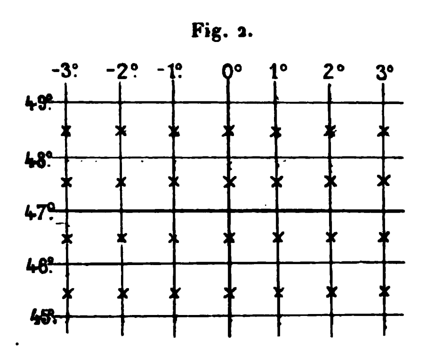
$$d = d' + bx + cx^2,$$

dans laquelle $d$ est la déclinaison à l'intersection du méridien de Paris et du 47e parallèle, $x$ la différence entre la latitude de ce point et celle qui correspond aux valeurs

([1]) Le Mémoire de M. Moureaux contient, p. B. 82 et B. 83, au sujet des avantages respectifs de la méthode de Cauchy et de la méthode des moindres carrés, une appréciation qui n'est pas acceptable.

successives de $d'$, et $b$ la variation de la déclinaison pour 1 degré en latitude. Le nouveau calcul, naturellement, n'a guère modifié la plupart des nombres pour lesquels l'équation (1) donnait déjà des résultats satisfaisants. On a traité les différentes valeurs de $a'$ de la même façon que celles de $d'$.

Fig. 2.




Avec ces données, et en admettant provisoirement que les différences de la variation en longitude sont constantes tout le long d'un même parallèle (ce qui est exact, à quelques dixièmes de minute près, pour toute la France), M. Moureaux a inscrit sur une carte de France les valeurs de $d'$ aux points de tous les méridiens indiqués par le signe $\times$, comme le montre la figure précédente, et il en a déduit, par la moyenne arithmétique de deux nombres horizontaux consécutifs, les valeurs $\delta'_0$ au milieu de chaque carré.

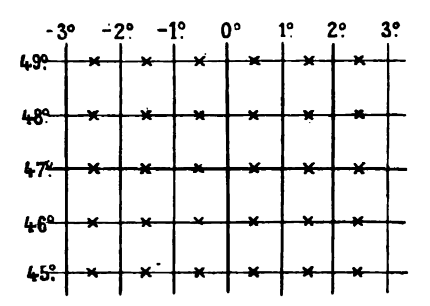
A titre de contrôle, on a repris le problème en divisant la France du Nord au Sud en deux parties à peu près égales, ayant pour limite commune le 47e parallèle, et, groupant les valeurs primitives de $\delta_0$ correspondant au même méridien, on a cherché les valeurs approchées $d''$ de la déclinaison sur le 47e parallèle pour les points de longitude 4°30′O, 3°30′O, ..., 4°30′E, ainsi que la variation $b'$ de cet élément pour chaque degré de longitude le

long de ce parallèle. L'équation (1) prend alors la forme

$$d'' = \delta_0 + b'y,$$

$y$ étant la différence de latitude entre le centre de carré de déclinaison $\delta_0$ et 47°. Le calcul ayant conduit à des valeurs successives de $d''$ beaucoup plus régulières que celles de $d'$ et qu'une loi du second degré n'aurait sans doute guère améliorées, M. Moureaux s'en est tenu là. Les valeurs obtenues pour $d''$ ont été inscrites sur une seconde Carte de France en tous les points des parallèles indiqués par le signe ×, comme le montre la figure ci-contre.

Fig. 3.




Les différences de la variation de la déclinaison sur un méridien n'atteignant pas 1' par degré et étant sensiblement constantes du Nord au Midi, M. Moureaux a encore pris la moyenne arithmétique de deux nombres verticaux consécutifs, ce qui donne de nouvelles valeurs $\delta''_0$ pour le milieu de chaque carré.

Les valeurs correspondantes de $\delta'_0$ et $\delta''_0$ ne sont pas rigoureusement identiques dans les deux systèmes de représentation, mais les différences, inférieures à 0',3 dans vingt-trois carrés de la région centrale, n'atteignent 2' que dans les deux carrés extrêmes du Nord-Est. Dans ces conditions, et n'ayant aucune raison de préférer une

coordonnée à l'autre, M. Moureaux a admis que les valeurs les plus probables de $\delta_0$ étaient, pour chaque carré, données par $\delta_0 = \frac{\delta'_0 + \delta''_0}{2}$.

Ayant ainsi obtenu les valeurs *définitives* de $\delta_0$ au milieu de chaque carré, il en a déduit par différence la variation en longitude $x$ et la variation en latitude $y$ sur le milieu des côtés d'abord, puis au milieu de chaque carré, ce qui permet le calcul de la déclinaison pour toutes les stations de chaque carré.

On fait de même pour la composante horizontale H et l'inclinaison I.

La composante verticale Z, les deux composantes géographiques X et Y, ainsi que la force totale T, ont été calculées au moyen des relations connues :

$$Z = H \tang I, \qquad X = H \cos D, \qquad Y = H \sin D, \qquad T = \frac{H}{\cos I}.$$

Enfin, pour les 617 stations du réseau français, on a fait la différence entre les éléments observés et les éléments calculés.

Les anomalies des divers éléments magnétiques auxquelles on est ainsi conduit sont sensiblement identiques, en général, à celles que donnent les lois de distribution régulière de la composante horizontale, de la déclinaison, de la composante verticale et de la force totale que j'avais publiées antérieurement au Mémoire théorique de M. Moureaux. L'inconvénient de la manière de faire de ce savant est que les nombres auxquels il est conduit résultent d'une série très nombreuse d'opérations (régularisation des premiers nombres provisoires par des formules successives ou par des moyennes) qui ne peuvent se traduire par une formule unique s'appliquant à la France entière.

*Travail de M. Paulsen.* — Une méthode tout à fait différente des précédentes est celle qui a été suivie par

M. Adam Paulsen (¹) dans son étude du *Régime magnétique de l'île de Bornholm*. Ayant, par des observations très nombreuses et très précises, les isomagnétiques *observées* de l'île en question, il a déterminé les valeurs des éléments magnétiques *vrais* à l'aide des Cartes magnétiques de M. von Neumayer, en tenant compte de la variation des éléments magnétiques dans le temps et le long des parallèles et des méridiens géographiques. Cette manière de faire entraîne évidemment quelque incertitude sur la valeur absolue des anomalies; lorsqu'il s'agit d'anomalies importantes, comme c'est le cas ici, les conclusions qualitatives auxquelles conduit la discussion des anomalies restent vraies dans leurs grandes lignes.

*Méthode de M. J. Liznar.* — La méthode que M. J. Liznar a employée pour représenter le champ magnétique de l'Autriche-Hongrie (²) a cela de commun avec celle de MM. van Rijckevorsel, Sir W. Rücker et Thorpe qu'elle se suffit à elle-même, mais elle en diffère profondément. Elle présente un intérêt d'autant plus grand que, historiquement parlant, la première méthode que j'appliquerai à la France paraîtra un simple perfectionnement de celle-ci, alors qu'en réalité elle a été trouvée indépendamment, comme conséquence des idées exposées antérieurement relativement à la construction et à l'utilisation des Cartes magnétiques.

M. Liznar rapporte toutes les stations de l'Autriche-Hongrie à l'Observatoire magnétique de Vienne; à chaque élément magnétique observé dans une station $s$ et ramené à la date uniforme du 1ᵉʳ janvier 1890 correspond l'élément magnétique de l'Observatoire de Vienne; pour un

(¹) ADAM PAULSEN, *Réseau magnétique de l'île de Bornholm* (*Bull. de l'Acad. royale de Danemark pour l'année* 1896).

(²) J. LIZNAR, *Die Vertheilung der Erdmagnetischen Kraft in Œsterreich-Ungarn zur Epoche* 1890, *nach den in den Jahren* 1889 *bis* 1894 *ausgeführten Messungen.* I Theil 1895; II Theil 1898.

certain élément magnétique $e$, la différence $(e_s - e_w)$ des valeurs *normales* correspondantes de la station et de Vienne peut être représentée par une fonction parabolique des différences de longitude $\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_w$ et de latitude $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_w$. Il en résulte l'équation suivante à cinq inconnues $a$, $b$, $c$, $d$, $e$ :

$$e_s - e_w = a\Delta\varphi + b\Delta\lambda + c\Delta\varphi^2 + d\Delta\varphi\,\Delta\lambda + e\Delta\lambda^2.$$

Or, la valeur *normale* $e_w$ est inconnue, comme d'ailleurs $e_s$ ; on ne connaît que les valeurs *observées* $E_s$ et $E_w$. On pose

$$E_w = e_w + \Delta E,$$

de sorte que l'équation antéprécédente prend la forme

$$e_s - E_w = \Delta E + a\Delta\varphi + b\Delta\lambda + c\Delta\varphi^2 + d\Delta\varphi\,\Delta\lambda + e\Delta\lambda^2.$$

On a ainsi une équation à six inconnues $\Delta E$, $a$, $b$, $c$, $d$, $e$ par chaque station visitée; le système des équations ainsi obtenu est résolu par la méthode des moindres carrés. M. Liznar, ayant fait des mesures magnétiques dans un certain nombre de stations de l'Italie et du Montenegro, ainsi qu'à Corfou, a supprimé de son calcul les stations trop éloignées des frontières de l'Autriche-Hongrie ([1]). Pour la déclinaison, en particulier, il est resté 195 équations au moyen desquelles les six inconnues ont été calculées par les moindres carrés.

Ce qui caractérise la manière de faire de M. Liznar, c'est que toutes les stations, anomales ou régulières, entrent sans exception dans ses calculs; ainsi que nous l'avons vu plus haut, Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe n'avaient pas été aussi rigides.

Pour avoir une idée de l'influence des anomalies sur le calcul de la formule relative à la distribution de la décli-

([1]) Cela se comprend aisément, car il n'est pas sûr que, pour ces stations, un développement du second degré soit suffisant.

naison dans l'Autriche-Hongrie au 1<sup>er</sup> janvier 1890, je me suis livré à une recherche statistique dont les résultats sont contenus dans le Tableau suivant, où $\Delta D = D\,(\text{obs.}) - D\,(\text{calc.})$ :

*Déclinaisons de l'Autriche-Hongrie.*

| Nombre de stations. | Valeur de mod. ΔD. | Nombre de stations. | | Valeur de mod. ΔD. |
|---|---|---|---|---|
| 128........ | $\geqq 3'$ | 67...... | inférieur à | 3' |
| 109........ | $\geqq 4'$ | 19...... | compris entre | 3' et 4' |
| 89........ | $\geqq 5'$ | 20...... | » | 4' et 5' |
| 78........ | $\geqq 6'$ | 11...... | » | 5' et 6' |
| 63........ | $\geqq 7'$ | 15...... | » | 6' et 7' |
| 55........ | $\geqq 8'$ | 8...... | » | 7' et 8' |
| 48........ | $\geqq 9'$ | 7...... | » | 8' et 9' |
| 42........ | $\geqq 10'$ | 6...... | » | 9' et 10' |
| 29........ | $\geqq 12'$ | 13...... | » | 10' et 12' |
| 21........ | $\geqq 15'$ | 8...... | » | 12' et 15' |
| 13........ | $\geqq 17'$ | 8...... | » | 15' et 17' |
| 7........ | $\geqq 20'$ | 6...... | » | 17' et 20' |
| 5........ | $\geqq 25'$ | 2...... | » | 20' et 25' |
| 3........ | $\geqq 30'$ | 2...... | » | 25' et 30' |
| 3........ | $\geqq 35'$ | 0...... | » | 30' et 35' |
| 1........ | $= 53',5$ | 2...... | » | 35' et 53' |
| | | 1 (mod. ΔD = 53',5). | | |

Tandis que la somme des carrés de ΔD pour les 86 stations ayant une anomalie inférieure à 4' est de beaucoup inférieure à $86 \times 16 = 1376'$, le seul carré de la plus grande anomalie est 2862',25 et la somme des carrés des douze anomalies les plus considérables est 9873',39. Quelle signification précise peut bien avoir le minimum de la somme des carrés des anomalies lorsque 12 localités donnent une somme de carrés sept fois plus grande en apparence et en réalité plus de dix fois supérieure au résultat donné par les 86 stations que l'on peut qualifier de *régulières,* résultat inférieur même à celui que pro-

duit *seule* la deuxième ou même la troisième anomalie, considérée dans l'ordre des modules décroissants de $\Delta D$?

Usons d'une comparaison. Supposons qu'il s'agisse de trouver le niveau moyen d'une plaine d'une certaine étendue sur laquelle se trouvent plusieurs villages; le bon sens indique qu'il faut prendre l'altitude en une série de points de cette plaine, aussi nombreux que possible et répartis à peu près uniformément; la moyenne arithmétique de toutes ces altitudes donnera le résultat cherché. Il est bien évident que, quoique des maisons se trouvent dans la plaine considérée, leur surface extérieure ne doit pas être considérée comme faisant partie de la surface de la plaine, et il serait absurde de faire entrer dans la moyenne arithmétique dont il vient d'être question l'altitude prise en un certain nombre de cheminées, aussi bien que le niveau de l'eau dans certains puits. L'altitude des cheminées et celle du fond des puits sont des dérogations à la loi régulière de l'altitude des points de la plaine et ne doivent pas entrer en ligne de compte dans le calcul de cette loi régulière.

De même, lorsqu'il s'agit de chercher la *loi de distribution régulière* de la déclinaison dans une région telle que la France, l'Autriche-Hongrie, l'Angleterre, il est nécessaire d'éliminer par un procédé convenable les localités qui constituent de grosses anomalies par excès ou par défaut, les localités restantes *dont la proportion doit être tout à fait prépondérante* (1) devant être seules utilisées pour la recherche de la loi de continuité qui représente toutes leurs déclinaisons à des différences près, positives ou négatives, dont la valeur absolue ne doit pas excéder un très petit nombre de minutes.

Il faut bien remarquer que le raisonnement précédent

(1) Les trois quarts ou les quatre cinquièmes, par exemple, du nombre total des stations.

ne prouve en aucune façon que M. Liznar a eu tort d'agir comme il a fait; on peut simplement dire qu'il n'a pas résolu le problème que nous nous sommes posé. Dans la France, pays de plaines, les stations régulières sont prépondérantes, et il est naturel de chercher la loi de continuité qui représente toutes les stations régulières; en Autriche-Hongrie, pays beaucoup plus montagneux, le magnétisme terrestre est distribué plus irrégulièrement, les stations régulières n'ont plus la même importance, et le calcul par les moindres carrés d'une formule à six termes n'est qu'un calcul parfaitement défini, mais dont le résultat n'a pas la même signification simple que lorsqu'il s'agit de trouver une *loi de distribution régulière.*

## II. — Premières recherches personnelles. Méthode de la formule provisoire.

Proposons-nous d'appliquer au Réseau magnétique de M. Moureaux la méthode de M. J. Liznar, corrigée par l'élimination préalable des anomalies les plus fortes ([1]). Cette élimination se fera au moyen de formules provi-

([1]) On peut se demander pourquoi, après avoir rapporté toutes les mesures faites dans la région toulousaine à la date du 1er janvier 1896, j'utilise uniquement le Réseau de M. Moureaux pour la détermination des coefficients de la formule parabolique qui doit représenter la loi de distribution régulière cherchée. Cela tient à ce que, les stations que j'ai visitées étant en général peu éloignées de Toulouse, leurs Δ long. et Δ lat. sont petits et leurs carrés ou produits deux à deux tout à fait infimes en comparaison des termes correspondants des autres régions de la France; par suite, les équations que l'on est conduit à adjoindre à celles du Réseau primitif ont des *résidus* Δ (obs.) — Δ (calc.) du même ordre de grandeur que les premières avec des coefficients très faibles; il s'ensuit que la détermination des inconnues perd en précision. D'autre part, le fait de se limiter au Réseau de M. Moureaux a deux avantages :

1° Celui de ne pas diminuer la précision du calcul;

2° D'opérer sur un ensemble bien homogène de nombres dont la précision peut être considérée comme sensiblement la même pour tous.

soires qu'il est aisé de trouver par des tâtonnements réguliers.

La station de référence étant ici l'Observatoire de Toulouse, on commencera par former pour les 617 stations du Réseau français les différences

$$\Delta \text{long.}, \quad \Delta \text{lat.}, \quad \Delta D, \quad \Delta H, \quad \Delta I, \quad \Delta X, \quad \Delta Y, \quad \Delta Z, \quad \Delta T,$$

que l'on obtient en retranchant de la longitude, de la latitude, de la déclinaison, de la composante horizontale, de l'inclinaison, etc., de chaque station, données dans le Mémoire de M. Moureaux, la longitude, la latitude et les éléments magnétiques de l'Observatoire de Toulouse, donnés par le même auteur. Les éléments de Toulouse résultant des mesures de 1884 et de 1895 n'étant pas toujours concordants, j'avais adopté pour D et I les éléments de 1895, pour H la valeur 0,21780 résultant de mes propres mesures, et pour les autres éléments les moyennes des valeurs de 1884 et de 1895 (¹).

Les ΔD, ΔH, ΔI, etc. ainsi obtenus seront dits *différences observées* ou Δ (obs.); ce sont eux qu'il faudra représenter par un développement du second degré en (Δ long.) et (Δ lat.), développement qui contient trois termes du second degré, deux du premier et un terme constant (²).

(¹) On reviendra sur cette question au commencement du Chapitre III.

(²) En vertu des idées que j'ai émises sur la construction et l'utilisation des Cartes magnétiques et indépendamment de M. J. Liznar, j'ai été conduit, à la suite de la campagne d'inclinaisons de 1898, à représenter par la formule

$$\Delta I = 0,129(\Delta \text{ long.}) + 0,936(\Delta \text{ lat.})$$

103 mesures de l'inclinaison de la région de Toulouse faites par M. Moureaux, M. Fitte ou moi-même. Il était dès lors indiqué de faire de même pour la composante horizontale et la déclinaison. En ce qui concerne la composante horizontale, je disposais alors de 70 observations régionales, dont 18 de M. Moureaux, 4 de M. Fitte et 48 de moi-même. La

Ce terme constant ne représente pas seulement, comme l'indique M. J. Liznar, l'anomalie de la station de référence; *l'élément magnétique de la station de référence peut comporter, lui aussi, une petite erreur qui se superpose, dans la valeur de la constante, à l'anomalie propre de cette station.* Il s'ensuit que le terme constant introduit par le calcul est chargé, en particulier, de corriger autant que faire se peut cette erreur qui fausse tous les Δ (obs.). Si donc le calcul indique pour la valeur de la constante un nombre de l'ordre de grandeur des erreurs d'observation ou un nombre plus petit, *et s'il en est ainsi pour tous les éléments magnétiques,* on devra en conclure que l'anomalie de la station de référence est inférieure aux erreurs d'observation et que par suite cette station est *régulière.* Il en est ainsi pour l'Observatoire de Toulouse, son choix comme station de référence étant justifié après coup par la valeur voisine de zéro de toutes les constantes des formules de distribution magnétique régulière.

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'un élément magnétique déterminé, la déclinaison par exemple. Comment,

---

formule

$$\Delta H = -1,26(\Delta \text{ long.}) - 7,42(\Delta \text{ lat.}),$$

à laquelle j'ai été conduit après l'élimination de 16 stations anomales, grâce à la formule provisoire

$$\Delta H = -(\Delta \text{ long.}) - 8(\Delta \text{ lat.}),$$

ne représentait pas seulement la distribution régulière de la composante horizontale dans la région de Toulouse, *mais encore dans la France entière,* abstraction faite des anomalies, bien entendu. Il était donc démontré que la grande majorité des 617 stations visitées par M. Moureaux obéissaient à une loi de distribution régulière en ce qui concerne la composante horizontale. Il était dès lors probable qu'il en était de même des autres éléments magnétiques, et, sur le désir exprimé par M. Mascart (*Congrès international de Météorologie de* 1900, p. 71) et par le regretté Alfred Cornu, j'ai cherché à compléter la démonstration que j'en avais donnée.

du Tableau des ΔD, Δ long., Δ lat. des 617 stations de M. Moureaux, déduire la *formule provisoire* qui servira à reconnaître et à éliminer les anomalies? Comment, ensuite, passer de là à la recherche de la *loi de distribution régulière définitive?*

Répondons, pour commencer, à la première question.

On a, $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$ étant des constantes à déterminer,

$$\begin{aligned}\Delta D = x + y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}) \\ + t(\Delta\,\text{long.})^2 + u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v(\Delta\,\text{lat.})^2.\end{aligned}$$

Nous savons que $x$ est négligeable à un haut degré d'approximation; de plus, les formules de M. J. Liznar pour l'Autriche-Hongrie montrent que $t$, $u$, $v$ possèdent en général trois zéros avant le premier chiffre significatif et quelquefois quatre, les coefficients $y$ et $z$ étant de l'ordre des unités, c'est-à-dire absolument prépondérants. Il est naturel de chercher d'abord à connaître les coefficients $y$ et $z$.

*Recherche des coefficients $y$ et $z$ des termes du premier degré.* — Pour avoir $y$, nous considérerons les points qui sont à la même latitude que Toulouse. En faisant Δ lat. = o dans la formule précédente, il vient

$$\Delta D = x + y(\Delta\,\text{long.}) + t(\Delta\,\text{long.})^2.$$

Pour que le produit $t$ (Δ long.)$^2$ soit négligeable et que cette relation serve à déterminer $y$ il suffit que mod (Δ long.) ne dépasse pas 150′ (¹). On a alors, en première approxi-

(¹) Si l'on exprime (Δ long.) et (Δ lat.) en centaines de minutes, il faudra exprimer $t$, $u$, $v$ en unités du quatrième ordre décimal. Pour la France, le maximum de mod (Δ long.) est 360′; pour mod (Δ long) = 150′ ou 1,5, on a (Δ long.)$^2$ = 2,25, et le produit par $t$, $u$, $v$ ne dépasse pas quelques unités ou *minutes*. Le maximum de mod (Δ lat.) atteint 427′ ou 4,27 à *Zuydcoote* (Nord).

mation,

$$\Delta D = y(\Delta \text{ long.}), \qquad \text{d'où} \qquad y = \frac{\Delta D}{\Delta \text{ long.}}.$$

Si l'on cherche sur la *Carte des stations* de M. Moureaux celles dont la latitude est sensiblement identique à celle de Toulouse et pour lesquelles mod (Δ long.) est voisin de 150', on ne trouve guère que *Montpellier* (Hérault) et *Saint-Martin-de-Hinx* (Landes). On a alors, d'après le Mémoire de M. Moureaux, les données suivantes :

**Montpellier.**

$$\Delta \text{ long.} = -143',65, \qquad \Delta \text{ lat.} = -0',65,$$

$$\Delta D = 13^\circ 42' - (14^\circ 40') = -58',$$

$$y = \frac{-58'}{-143',65} = +0,404.$$

**Saint-Martin-de-Hinx.**

$$\Delta \text{ long.} = +163',55, \qquad \Delta \text{ lat.} = -1',75,$$

$$\Delta D = 15^\circ 45' - (14^\circ 40') = +65',$$

$$y = \frac{+65'}{+163',55} = +0,397.$$

**Moyenne des valeurs de** $y$....... +0,400

Le coefficient $y$ obtenu ainsi est bon pour une première approximation.

Nous utiliserons de la même façon les stations situées sensiblement sur le méridien de Toulouse, et pour lesquelles mod (Δ lat.) est voisin de 150', pour obtenir une valeur approchée du coefficient $z$. On ne trouve guère que *Saint-Sulpice-Laurière* (Haute-Vienne); il n'y a rien du côté des Pyrénées. Si l'on cherche au nord de Toulouse une seconde ville, on ne trouve guère que *Cahors* (Lot).

Du Mémoire précédemment cité, on tire alors les éléments suivants :

**Saint-Sulpice-Laurière.**

$$\Delta \text{long.} = -1',25, \qquad \Delta \text{lat.} = +145',85,$$
$$\Delta D = 15^\circ 5' - (14^\circ 40') = +25',$$
$$z = \frac{+25'}{+145',85} = +0,171.$$

**Cahors.**

$$\Delta \text{long.} = +0',95, \qquad \Delta \text{lat.} = +49',75,$$
$$\Delta D = 14^\circ 48' - (14^\circ 40') = +8',$$
$$z = \frac{+8'}{+49',75} = +0,161.$$

Moyenne des valeurs de $z$........ $+0,166$

La formule approximative ainsi obtenue

$$\Delta D = 0,40(\Delta \text{long.}) + 0,166(\Delta \text{lat.})$$

représente très bien les mesures de M. Moureaux dans la région assez étendue pour laquelle mod ($\Delta$ long.) et mod ($\Delta$ lat.) ne dépassent pas 150′ à 160′, et les anomalies notables de la déclinaison peuvent y être séparées des stations régulières en toute sûreté.

Toutefois la façon dont nous avons obtenu $y$ et $z$ ne va pas sans quelques difficultés. On peut objecter que *trois* stations seulement, à l'exclusion de toutes les autres, servent à déterminer les coefficients des termes du premier degré de *toutes* les formules de distribution régulière. Si *Saint-Martin-de-Hinx* et *Montpellier* se contrôlent l'un l'autre, il n'en est pas de même de *Saint-Sulpice-Laurière* qui est seul à déterminer convenablement le coefficient $z$ (1). Or, nous ignorons *a priori* si les trois stations en question ne présentent pas d'anomalies importantes pour certains éléments magnétiques. Il vaut donc mieux opérer autrement et de telle sorte

(1) Le $\Delta D$ de *Cahors* étant trop petit en valeur absolue pour qu'on en puisse tirer $z$ avec quelque sécurité.

qu'on puisse vérifier la constance de $y$ et de $z$ sur des stations variées. On pourra alors s'affranchir de l'objection tenant à ce que certaines stations utilisées sont affectées d'anomalies plus ou moins grandes.

Il suffit pour cela de prendre deux stations quelconques, l'une de la Haute-Vienne, l'autre de l'Hérault, et d'écrire les deux équations simultanées à deux inconnues $y$ et $z$

$$\Delta D = y(\Delta \text{ long.}) + z(\Delta \text{ lat.}),$$
$$\Delta D' = y(\Delta \text{ long.})' + z(\Delta \text{ lat.})'.$$

La résolution de ce système fournira un premier couple de valeurs de $y$ et de $z$. On pourra recommencer le calcul, soit avec deux autres stations des mêmes départements, soit avec des localités de la Haute-Vienne et des Landes, plus généralement avec des localités aussi distantes que possible tout en obéissant aux conditions

$$\text{mod}(\Delta \text{ long.}) \leqq 150', \qquad \text{mod}(\Delta \text{ lat.}) \leqq 150'.$$

Opérons, à titre d'exemple, sur trois couples de stations prises au hasard et différentes de celles que nous avons déjà considérées; nous obtiendrons le Tableau suivant, dont les éléments sont tirés du Mémoire de M. Moureaux :

**Bellac** (Haute-Vienne).

$$\Delta \text{ long.} = +25',05, \qquad \Delta \text{ lat.} = +150',75,$$
$$\Delta D = 15°19' - (14°40') = +39'.$$

**Le Vigan** (Gard).

$$\Delta \text{ long.} = -128',75, \qquad \Delta \text{ lat.} = +22',75,$$
$$\Delta D = 13°55' - (14°40') = -45'.$$

$$\begin{cases} 25,05y + 150,75z = +39, \\ -128,75y + 22,75z = -45, \end{cases}$$
$$\begin{cases} y = 0,384, \\ z = 0,194. \end{cases}$$

**Rochechouart** (Haute-Vienne).

$\Delta$ long. = + 37',55, $\Delta$ lat. = + 133',35,

$$\Delta D = 15^\circ 17' - (14^\circ 40') = +37'.$$

**Dax** (Landes).

$\Delta$ long. = + 150',55, $\Delta$ lat. = + 6',25,

$$\Delta D = 15^\circ 43' - (14^\circ 40') = +63'.$$

$$\begin{cases} 37{,}55y + 133{,}35z = +37, \\ 150{,}55y + 6{,}25z = +63, \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 0{,}411, \\ z = 0{,}161. \end{cases}$$

---

**Aubusson** (Creuse).

$\Delta$ long. = − 42'35, $\Delta$ lat. = + 141',45,

$$\Delta D = 14^\circ 44' - (14^\circ 40') = +4'.$$

**Libourne** (Gironde).

$\Delta$ long. = + 101',55, $\Delta$ lat. = + 77',75,

$$\Delta D = 15^\circ 35' - (14^\circ 40') = +55'.$$

$$\begin{cases} -42{,}35y + 141{,}45z = +4, \\ 101{,}55y + 77{,}75z = +55, \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 0{,}422, \\ z = 0{,}155. \end{cases}$$

---

Moyenne des valeurs de $y$......... 0,406
Moyenne des valeurs de $z$......... 0,170

On trouve ainsi, avec des localités prises au hasard, des valeurs de $y$ et $z$ dont les moyennes sont excellentes, mais qui, prises isolément, à cause des anomalies des stations utilisées, pourraient se trouver moins bonnes que celles que donne la première méthode, laquelle a, en outre, l'avantage d'une très grande rapidité dans les calculs.

Finalement, on aboutit à la formule provisoire

$$\Delta D = 0{,}406(\Delta \text{ long.}) + 0{,}170(\Delta \text{ lat.}),$$

presque identique à celle de la page 31 et valable dans les mêmes limites. Malheureusement, le reste de la France et surtout les régions les plus écartées de Toulouse, comme les départements du Nord, la Bretagne, le Nord-Est, le Sud-Est et la Corse, n'obéissent pas à cette formule. Il devient alors évident qu'*une formule du premier degré en* Δ long. et Δ lat. *est absolument impuissante à représenter la distribution régulière de la déclinaison dans une contrée telle que la France* (¹).

Nous verrons, au contraire, par la suite qu'une formule du second degré représente très bien cette distribution, ce qui veut dire que, dans la grande majorité des cas, la différence entre les ΔD observés et calculés ne dépasse pas, en valeur absolue, 2′ ou 3′, les stations étant alors *régulières*. Si le module de la différence (obs.)—(calc.) est sensiblement plus grand, la station qui la donne est *anomale* et son *anomalie* est mesurée, en grandeur et en signe, par la différence ΔD (obs.) — ΔD (calc.), abstraction faite de l'erreur dont est affecté le ΔD (obs.).

La séparation des stations *régulières* et *anomales,* très aisée tant qu'on ne s'éloigne pas beaucoup de Toulouse, ne peut plus se faire avec sécurité aux limites extrêmes de la France à cause de l'incertitude qui règne sur les coefficients du premier degré. Une erreur de ± 0,01 sur $z$ donne, dans les départements septentrionaux, une erreur absolue de l'ordre de 4′; la même erreur sur $y$ et $z$ donne, dans les départements de la Bretagne et du Nord-Est, la superposition de deux erreurs de l'ordre de 3′, lesquelles en s'ajoutant peuvent donner une erreur de 6′.

Si cette erreur totale est de sens contraire à l'erreur expérimentale de ΔD (obs.), laquelle peut s'élever à 2′ et quelquefois même à 3′, on voit qu'une station *régulière* comporte alors pour la différence (obs.) — (calc.) une

(¹) Exception apparente présentée par la composante horizontale.

valeur dont le module peut atteindre 8′ ou 9′. De tels cas seront peu fréquents dans la réalité, mais cela suffira pour enlever toute sécurité au triage des stations régulières et anomales, triage dont nous verrons plus loin l'utilité.

Il faut donc, de toute nécessité, diminuer l'incertitude qui règne sur $y$ et $z$, et l'abaisser au-dessous de $\pm$ 0,005 si cela est possible; dans ces conditions, l'erreur ne dépasse pas $\pm$ 2′ dans le département du Nord, et, en y joignant l'incertitude expérimentale de $\pm$ 3′ qui est excessive, on peut affirmer que, quand la valeur absolue de ΔD(obs.) — ΔD(calc.) dépasse sensiblement 5′, on a affaire à une anomalie. Dans les départements de la Bretagne et du Nord-Est, l'erreur possible est

$$\pm 1',5 \pm 1',5 \pm 3', \quad \text{soit} \quad \pm 6' \text{ au maximum};$$

on aura sûrement une anomalie si le module de

$$\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.})$$

dépasse sensiblement 6′.

Comment faire pour déterminer avec cette précision les valeurs *provisoires* de $y$ et $z$? La méthode consiste à combiner les deux méthodes précédemment employées. L'utilisation des départements traversés par le parallèle de Toulouse fournira des stations à (Δ lat.) petit. Chacune d'elles fournira une équation à deux inconnues $y$ et $z$

$$\Delta D(\text{obs.}) = y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}),$$

dont le terme prépondérant sera le terme en $y$. Dès lors, une valeur approchée de $z$ (0,166 ou 0,17) substituée à cette inconnue donnera une excellente valeur de $y$, à moins que la station employée ne soit entachée d'anomalie. Si l'on considère les équations provenant de *toutes* les stations d'un même département et si on les ajoute terme à terme, on obtiendra une *équation départementale* de même forme que précédemment, mais dans laquelle l'anomalie résiduelle sera en général faible. En faisant de

même pour tous les départements à ($\Delta$ lat.) faible et à ($\Delta$ long.) inférieur en valeur absolue à 150′, on obtiendra de nombreuses vérifications de la valeur de $y$ obtenue en deuxième approximation. Il est bien évident qu'il faudra autant que possible ne pas employer les départements limitrophes de la Haute-Garonne, pour lesquels ($\Delta$ long.), ($\Delta$ lat.) et $\Delta$D sont faibles à la fois, ce qui donne une incertitude énorme pour la détermination d'une inconnue même en seconde approximation. Enfin, les anomalies résiduelles de chaque département disparaîtront à peu près totalement en ajoutant terme à terme les équations départementales ramenées, s'il le faut, à avoir le signe + en $y$ et quant au terme du second membre. Dans ces conditions, l'*équation résultante* a pour coefficient de $y$ la somme des modules de tous les coefficients de $y$; de même pour le terme constant; au contraire, le coefficient de $z$, somme de termes tantôt positifs et tantôt négatifs, sera petit en comparaison du précédent; il en aurait été de même des termes du second degré en $t$ ($\Delta$ long.)$^2$ qui ont été négligés, mais qui, par suite de cette circonstance, n'introduisent qu'une erreur insignifiante dans le calcul.

On opérera ensuite de la même façon sur les départements traversés par le méridien de Toulouse. Une station de chacun d'eux fournira une équation à deux inconnues $y$ et $z$,

$$\Delta D(\text{obs.}) = y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}),$$

dont le terme prépondérant sera le terme en $z$. Une valeur approchée de $y$ (0,4 par exemple) substituée à cette inconnue donnera pour $y$ une seconde approximation, à moins que la station employée ne soit entachée d'anomalie; mais cette seconde approximation pour $z$ ne vaudra pas celle qui a été obtenue pour $y$, à cause de la petitesse de la valeur de $z$ comparée à celle de $y$. L'approximation obtenue pour $z$ sera moindre que celle de $y$ pour une

autre raison encore, savoir que, Toulouse étant près des Pyrénées, il n'y aura à utiliser qu'un seul département à ($\Delta$ lat.) négatifs contre trois départements à ($\Delta$ lat.) positifs ([1]).

Quoi qu'il en soit, on ajoutera membre à membre les équations départementales obtenues après les avoir ramenées à avoir le signe + quant au terme en $z$ et au terme indépendant. L'*équation résultante* aura alors un terme en $z$ tout à fait prépondérant, de sorte que la seconde approximation pour $z$ sera la meilleure possible.

En considérant les deux équations résultantes ainsi obtenues comme des équations simultanées en $y$ et $z$, on obtiendra une détermination de ces inconnues qui laissera peu à désirer, si l'on se rappelle qu'il ne s'agit que d'une formule *provisoire*.

Les détails du calcul sont donnés dans les Tableaux suivants :

| Départements. | Équations départementales à terme prépondérant en $y$. | Nombre de stations. |
|---|---|---|
| Landes | $236 = 574\ y + 46\ z$ | 4 |
| Gironde | $487 = 943{,}1\ y + 570{,}5\ z$ | 8 |
| Basses-Pyrénées | $478 = 1257{,}9\ y - 106{,}75\ z$ | 8 |
| Hautes-Pyrénées | $339 = 1052{,}35\ y - 448{,}75\ z$ | 13 |
| Lot-et-Garonne | $160 = 290{,}85\ y + 202{,}35\ z$ | 5 |
| Pyrénées-Orientales | $245 = 493{,}6\ y + 361{,}8\ z$ | 6 |
| Aude | $141 = 317{,}15\ y + 136{,}25\ z$ | 5 |
| Hérault | $276 = 677{,}9\ y + 47{,}3\ z$ | 6 |
| Gard | $234 = 639{,}7\ y - 90{,}6\ z$ | 4 |
| *Équation résultante.* | $2596 = 6249{,}45\ y + 718{,}10\ z$ | 59 |

([1]) Cela tient à ce que l'on a dû supprimer du calcul la Haute-Vienne, dont l'équation départementale à terme prépondérant en $z$ donnait pour cette inconnue, quand on remplaçait $y$ par la valeur approchée 0,4 par exemple, une valeur beaucoup plus grande que celles qui résultaient des équations départementales de la Creuse et de la Corrèze.

| Départements. | Équations départementales à terme prépondérant en $z$. | Nombre de stations. |
|---|---|---|
| Creuse. . . . . . . . . . . . . . . | $31 = -113,15\,y + 458,95\,z$ | 3 |
| Corrèze. . . . . . . . . . . . . . | $21 = -73,15\,y + 306,65\,z$ | 2 |
| Lot (1). . . . . . . . . . . . . . . | $24 = 5,9\,y + 117,3\,z$ | 2 |
| Ariège . . . . . . . . . . . . . . . | $43 = 29,75\,y + 182,45\,z$ | 5 |
| *Équation resultante.* | $119 = -150,65\,y + 1065,35\,z$ | 13 |

Le système des deux équations résultantes fournit les valeurs

$$y = +0,3961, \qquad z = +0,1677,$$

qui proviennent, comme on le voit, de 72 stations appartenant à 13 départements du sud-ouest de la France; ces valeurs, qui confirment celles que l'on avait obtenues rapidement en première approximation, peuvent être considérées comme très approchées.

*Recherche des coefficients des termes du second degré.* — Pour trouver les coefficients $t$, $u$, $v$ des termes du second degré qu'il est nécessaire d'adjoindre à la formule

$$\Delta D = 0,3961(\Delta\,\text{long.}) + 0,1677(\Delta\,\text{lat.}),$$

pour qu'elle s'applique à la France entière, reprenons encore les départements traversés par le méridien de Toulouse (2), pour lesquels mod($\Delta$ long.) reste petit; les termes

$$u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) \quad \text{et} \quad t(\Delta\,\text{long.})^2$$

(1) Le nombre des stations qui entrent dans les équations départementales à terme prépondérant en $z$ étant très petit, il a été absolument nécessaire, sous peine de donner pour le Lot une équation départementale tout à fait mauvaise, de supprimer *Figeac* qui présente une anomalie énorme pour la déclinaison.

(2) Rangés dans l'ordre des latitudes croissantes, ces départements sont : le Tarn-et-Garonne, le Lot, la Corrèze, la Haute-Vienne, la Creuse, l'Indre, le Loir-et-Cher, le Loiret, l'Eure-et-Loir, la Seine-et-Oise, l'Oise, la Somme, le Pas-de-Calais et le Nord.

sont absolument négligeables à cause de la petitesse de $u$, $t$ et ($\Delta$ long.). On aura donc, en continuant de négliger $x$,

$$\Delta D(\text{obs.}) = y(\Delta \text{ long.}) + z(\Delta \text{ lat.}) + v(\Delta \text{ lat.})^2.$$

D'autre part, si l'on pose

$$\Delta D(\text{calc.}) = y(\Delta \text{ long.}) + z(\Delta \text{ lat.}),$$

il vient

$$\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.}) = v(\Delta \text{ lat.})^2,$$

d'où

$$v = \frac{\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.})}{(\Delta \text{ lat.})^2}.$$

On réduira beaucoup l'influence des anomalies inconnues des stations employées en prenant pour $v$ la moyenne des valeurs fournies par les stations d'un, de deux ou de trois départements. Le Nord étant par trop irrégulier, opérons, à titre d'exemple, sur des localités prises dans le Pas-de-Calais, la Somme et l'Oise; nous obtiendrons le Tableau suivant dont les éléments sont empruntés au travail de M. Moureaux et dans lequel

$$\Delta D(\text{calc.}) = 0,3961(\Delta \text{ long.}) + 0,1677(\Delta \text{ lat.}).$$

| Stations. | Δ long. | Δ lat. | ΔD (obs.). | ΔD (calc.). | (obs.) — (calc.). | $v$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Pas-de-Calais.** | | | |
| Arras............. | −78′,95 | +399′,65 | +28′ | +35′,75 | −7′,75 | −0,000048 |
| Berck-sur-Mer..... | − 6,35 | +407,25 | +67 | +65,78 | +1,22 | +0,000007 |
| Boulogne-sur-Mer. | − 8,15 | +426,05 | +65 | +68,22 | −3,22 | −0,000018 |
| Cap Gris-Nez ..... | − 7,55 | +435,05 | +63 | +69,97 | −6,97 | −0,000038 |
| | | | | Moyenne..... | | −0,000024 |
| | | | **Somme.** | | | |
| Abbeville......... | −23,75 | +389,55 | +59 | +53,64 | +5,36 | +0,000020 |
| Doullens.......... | −52,75 | +393,55 | +44 | +45,10 | −1,10 | −0,000007 |
| Montdidier... .... | −67,25 | +362,55 | +29 | +34,16 | −5,16 | −0,000040 |
| Péronne.......... | −89,35 | +378,85 | +23 | +28,14 | −5,14 | −0,000036 |
| | | | | Moyenne..... | | −0,000016 |

| Stations. | Δ long. | Δ lat. | ΔD (obs.). | ΔD (calc.). | (obs.) — (calc.). | $v$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Oise. | | | |
| Beauvais.......... | −37,75 | +348,45 | +47 | +43,48 | +3,52 | +0,000029 |
| Chantilly ......... | −61,65 | +334,45 | +29 | +31,67 | −2,67 | −0,000024 |
| Compiègne ....... | −80,95 | +348,95 | +22 | +26,45 | −4,45 | −0,000037 |
| Senlis............ | −66,95 | +335,75 | +24 | +29,79 | −5,79 | −0,000051 |
| | | | | Moyenne..... | | −0,000021 |

La différence ΔD(obs.) — ΔD(calc.) n'a pas partout le signe constant qu'exigerait la loi de continuité; cela tient à ce que, la valeur absolue de $v$ étant excessivement faible, les moindres variations de ΔD(obs.) provenant soit des erreurs de mesure, soit de l'anomalie propre à chaque station, font varier son signe. Il semble bien qu'on puisse admettre comme valeur approchée

$$v = -0{,}000020.$$

Proposons-nous maintenant de calculer $t$. A cet effet, considérons les départements situés sur le parallèle de Toulouse [1], et pour lesquels mod(Δ lat.) reste très petit; les termes

$$u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) \quad \text{et} \quad v(\Delta\,\text{lat.})^2$$

sont négligeables à cause de la petitesse de $u$, de $t$ et de (Δ lat.), et l'on aura, en négligeant $x$,

$$\Delta D(\text{obs.}) = y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}) + t(\Delta\,\text{long.})^2.$$

D'autre part, si l'on pose

$$\Delta D(\text{calc.}) = y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}),$$

[1] Rangés dans l'ordre des longitudes orientales croissantes, ces départements sont : le Tarn, l'Hérault, le Gard, le Vaucluse, les Bouches-du-Rhône, le Var et les Alpes-Maritimes. Les départements situés à l'ouest de la Haute-Garonne ne sont pas à considérer à cause de leur trop grande proximité de Toulouse; ils obéissent, en effet, à la condition mod (Δ long.) $< 150'$.

il vient

$$\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.}) = t(\Delta\ \text{long.})^2,$$

d'où

$$t = \frac{\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.})}{\Delta(\text{long.})^2}.$$

Si l'on effectue le calcul de $t$ à l'aide des stations des Alpes-Maritimes et du Var, on trouve que $t$ est négatif partout, sauf à Toulon; le module des valeurs négatives de $t$ est très petit à *Carros, Grasse, Nice, Villefranche-sur-Mer, les Arcs,* tandis qu'il est très grand et sans aucune espèce de comparaison avec les valeurs précédentes à *Puget-Théniers, Monaco, Draguignan,* qui présentent évidemment de fortes anomalies de la déclinaison. On ne peut que conclure à l'extrême irrégularité des Alpes-Maritimes et du Var.

Si l'on essaie les autres départements, savoir les Bouches-du-Rhône et le Vaucluse, on obtient le Tableau suivant, auquel on a joint la station de Toulon et dans lequel $\Delta D(\text{calc.}) = 0{,}3961\,(\Delta\ \text{long.}) + 0{,}1677(\Delta\ \text{lat.})$ :

| Stations. | Δ long. | Δ lat. | ΔD (obs.). | ΔD (calc.). | (obs.) — (calc.). | t. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Var.** | | | |
| Toulon | —269′,55 | —29′,75 | —108′ | —111′,76 | +3′,76 | +0,000052 |
| | | | **Bouches-du-Rhône.** | | | |
| Aix | —238,75 | — 4,85 | — 99 | — 95,38 | —3,62 | —0,000063 |
| Arles | —189,75 | + 3,55 | — 71 | — 74,56 | +3,56 | +0,000099 |
| Aubagne | —246,35 | —18,75 | — 97 | —100,72 | +3,72 | +0,000060 |
| Marseille | —236,15 | —18,35 | — 98 | — 96,62 | —1,38 | —0,000025 |
| | | | **Vaucluse.** | | | |
| Avignon | —200,75 | +20,65 | — 75 | — 76,05 | +1,05 | +0,000026 |
| Carpentras | —216,25 | +26,15 | — 82 | — 81,27 | —0,73 | —0,000016 |
| Orange | —201,85 | +31,65 | — 76 | — 74,65 | —1,35 | —0,000033 |
| Sainte-Colombe | —225,95 | +30,55 | — 82 | — 84,37 | +2,37 | +0,000046 |
| Mont-Ventoux | —228,25 | +33,75 | — 83 | — 84,75 | +1,75 | +0,000033 |

Comme pour le coefficient $v$, on trouve une valeur absolue de $t$ très faible et affectée tantôt du signe + et tantôt du signe — ; cependant, les valeurs positives sont plus nombreuses et d'un module plus grand. La moyenne générale donnerait pour $t$ la valeur + 0,000018. On peut admettre

$$t = +0,000020.$$

Il reste à calculer le coefficient $u$ du rectangle ($\Delta$ long.) ($\Delta$ lat.). On utilisera, à cet effet, les départements de la Bretagne d'une part, et ceux de la Lorraine, pour lesquels le ($\Delta$ lat.) moyen est le même, tandis que les ($\Delta$ long.) extrêmes sont à peu près égaux et de signes contraires. Posons

$$\begin{aligned}\Delta D(\text{calc.}) = 0,3961\,(\Delta\,\text{long.}) + 0,1677\,(\Delta\,\text{lat.})\\ + 0,00002\,(\Delta\,\text{long.})^2 - 0,00002\,(\Delta\,\text{lat.})^2,\end{aligned}$$

il viendra, toujours en négligeant $x$,

$$u = \frac{\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.})}{(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.})}.$$

On devra pouvoir tirer des départements de la Bretagne, comme de ceux de la Lorraine, des valeurs concordantes de $u$, à moins que les coefficients déterminés jusqu'ici ne soient par trop éloignés de leur valeur véritable. En éliminant des anomalies énormes que le calcul fait reconnaître immédiatement, la Bretagne fournit le Tableau suivant :

| Stations. | Δ long. | Δ lat. | ΔD (obs.). | ΔD (calc.). | (obs.) — (calc.). | *u*. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Finistère.** | | | | |
| Ile de Batz | +328′,35 | +307′,95 | +200′ | +181′,96 | +18′,04 | +0,000179 |
| Carhaix | +301,45 | +279,95 | +180 | +166,60 | +13,40 | +0,000158 |
| Châteaulin | +333,85 | +275,05 | +201 | +179,08 | +21,92 | +0,000239 |
| Le Conquet | +373,75 | +284,55 | +220 | +196,94 | +23,06 | +0,000217 |
| Douarnenez | +347,85 | +269,05 | +207 | +185,32 | +21,68 | +0,000232 |
| Ile de Kereller | +393,65 | +292,15 | +225 | +206,31 | +18,69 | +0,000163 |
| Landerneau | +343,05 | +290,15 | +203 | +185,21 | +17,79 | +0,000179 |
| Ouessant (Stiff) | +390,95 | +291,75 | +225 | +205,14 | +19,86 | +0,000173 |
| Pont-l'Abbé | +340,95 | +255,45 | +193 | +178,91 | +14,09 | +0,000162 |
| Quimper | +335,05 | +263,25 | +193 | +177,72 | +15,28 | +0,000173 |
| Quimperlé | +301,05 | +255,35 | +171 | +162,58 | + 8,42 | +0,000110 |
| Roscoff | +326,65 | +306,95 | +202 | +181,11 | +20,89 | +0,000208 |
| Pointe Saint-Mathieu | +373,65 | +282,95 | +218 | +196,64 | +21,36 | +0,000202 |
| Saint-Pol-de-Léon | +327,15 | +303,85 | +197 | +180,83 | +16,17 | +0,000163 |
| | | | | Moyenne | | +0,000183 |
| | | **Morbihan.** | | | | |
| Auray | +267,45 | +244,25 | +159 | +147,14 | +11,86 | +0,000182 |
| Palais (Belle-Isle) | +276,95 | +224,25 | +163 | +147,84 | +15,16 | +0,000244 |
| Ploërmel | +230,95 | +259,05 | +138 | +134,65 | + 3,35 | +0,000056 |
| Questembert | +234,45 | +244,55 | +147 | +133,78 | +13,22 | +0,000230 |
| Quiberon (I) | +274,45 | +232,05 | +156 | +148,06 | + 7,94 | +0,000125 |
| Quiberon (II) | +274,25 | +231,85 | +158 | +147,94 | +10,06 | +0,000158 |
| Vannes (I) | +253,65 | +242,95 | +148 | +141,32 | + 6,68 | +0,000108 |
| Vannes (II) | +252,75 | +243,65 | +153 | +141,08 | +11,92 | +0,000193 |
| | | | | Moyenne | | +0,000162 |
| | | **Ille-et-Vilaine.** | | | | |
| Fougères | +159,75 | +284,95 | +116 | +109,95 | + 6,05 | +0,000133 |
| Montfort-sur-Meu (86) | +203,75 | +271,55 | +133 | +125,60 | + 7,40 | +0,000134 |
| Montfort-sur-Meu (93) | +204,25 | +271,45 | +132 | +125,78 | + 6,22 | +0,000113 |
| Redon | +212,75 | +242,75 | +137 | +124,71 | +12,29 | +0,000238 |
| Rennes | +187,05 | +270,65 | +124 | +118,71 | + 5,29 | +0,000105 |
| Saint-Hellier | +187,15 | +269,05 | +123 | +118,50 | + 4,50 | +0,000089 |
| Saint-Malo | +207,85 | +301,75 | +145 | +131,98 | +13,02 | +0,000207 |
| Vitré (86) | +160,65 | +270,15 | +118 | +107,99 | +10,01 | +0,000231 |
| Vitré (93) | +160,85 | +270,35 | +117 | +108,11 | + 8,89 | +0,000205 |
| | | | | Moyenne | | +0,000162 |

Les valeurs concordantes obtenues montrent que *u* doit différer peu de la moyenne générale + 0,000171. Voyons

maintenant ce que donnent les départements du Nord-Est :

| Stations. | Δ long. | Δ lat. | ΔD (obs.). | ΔD (calc.). | (obs.) — (calc.). | u. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Meurthe-et-Moselle.** | | | |
| Avricourt.............. | −321′,05 | +301′,65 | −100′ | −76′,34 | −23′,66 | +0,000244 |
| Blainville................ | −295,95 | +297,45 | − 80 | −67,36 | −12,64 | +0,000144 |
| Hussigny............... | −264,65 | +352,95 | − 65 | −46,73 | −18,27 | +0,000196 |
| Jarny..................... | −264,95 | +332,95 | − 61 | −49,92 | −11,08 | +0,000125 |
| Longuyon................ | −249,15 | +349,65 | − 43 | −41,25 | − 1,75 | +0,000020 |
| Longwy.................. | −258,95 | +353,75 | − 59 | −44,41 | −14,59 | +0,000159 |
| Ludres.................. | −282,75 | +300,65 | − 80 | −61,79 | −18,21 | +0,000214 |
| Lunéville................ | −302,75 | +298,35 | − 86 | −69,83 | −16,17 | +0,000179 |
| Nancy.................... | −282,75 | +303,95 | − 75 | −61,27 | −13,73 | +0,000160 |
| Pompey.................. | −280,15 | +310,05 | − 73 | −59,33 | −13,67 | +0,000158 |
| Pont-à-Mousson......... | −275,25 | +317,05 | − 66 | −56,35 | − 9,65 | +0,000111 |
| | | | | Moyenne........ | | +0,000155 |
| | | | **Meuse.** | | | |
| Bar-le-Duc.............. | −223,45 | +309,65 | − 44 | −37,50 | − 6,50 | +0,000094 |
| Commercy............... | −247,35 | +309,05 | − 55 | −46,84 | − 8,16 | +0,000107 |
| Demange-aux-Eaux...... | −240,95 | +298,25 | − 55 | −46,04 | − 8,96 | +0,000125 |
| Montmédy............... | −234,75 | +354,85 | − 53 | −34,90 | −18,10 | +0,000217 |
| Verdun.................. | −235,75 | +333,45 | − 49 | −38,57 | −10,43 | +0,000133 |
| | | | | Moyenne.......... | | +0,000135 |

La moyenne générale des valeurs de $u$ données par les 16 stations du Nord-Est est $+0,000149$. La moyenne de ce nombre et de celui qui résume la Bretagne donnerait $+0,000161$; on peut donc admettre avec beaucoup de sécurité le nombre

$$u = +0,000160.$$

Il résulte de tout ce qui précède que la formule approchée

$$(1)\quad \begin{aligned}\Delta D(\text{calc.}) = {} & +0,3961(\Delta\,\text{long.}) \\ & + 0,1677(\Delta\,\text{lat.}) + 0,00002(\Delta\,\text{long.})^2 \\ & + 0,00016(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) - 0,00002(\Delta\,\text{lat.})^2\end{aligned}$$

doit représenter très sensiblement la distribution régulière de la déclinaison en France, la Corse y compris; il

en est bien ainsi, comme on peut s'en assurer directement en effectuant le calcul de $\Delta D$ pour toutes les stations visitées par M. Moureaux. La formule précédente est donc bien la *formule provisoire* cherchée ([1]).

*Recherche de la loi de distribution régulière définitive.* — La formule précédente, en vertu de ce qui a été dit auparavant, permet de reconnaître parmi les 617 stations de M. Moureaux celles qui sont *régulières*, c'est-à-dire pour lesquelles le module de $\Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.})$ est inférieur en général à $3'$ ou $4'$; dans le Nord, on poussera la tolérance jusqu'à $5'$, et dans la Bretagne et le Nord-Est jusqu'à $6'$. Soit 400, par exemple, le nombre des stations qualifiées régulières; on pourra alors écrire 400 équations de condition de la forme

$$(2)\quad \begin{aligned}\Delta D(\text{obs.}) = x + y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.})\\ + t(\Delta\,\text{long.})^2 + u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v(\Delta\,\text{lat.})^2,\end{aligned}$$

$x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$ étant des inconnues. Il n'y aura plus qu'à résoudre, par la méthode des moindres carrés, ce système de 400 équations à six inconnues. Ce calcul étant très laborieux, on le simplifie en utilisant la *formule provisoire* (1) et en posant

$$(2)'\quad \begin{aligned}y = y' + 0{,}3961, \qquad z = z' + 0{,}1677, \qquad t = t' + 0{,}00002,\\ u = u' + 0{,}00016, \qquad v = v' - 0{,}00002.\end{aligned}$$

Si l'on retranche membre à membre (1) de (2), il vient, en tenant compte de (2)',

$$(3)\quad \begin{aligned}x + y'(\Delta\,\text{long.}) + z'(\Delta\,\text{lat.}) + t'(\Delta\,\text{long.})^2\\ + u'(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v'(\Delta\,\text{lat.})^2 = \Delta D(\text{obs.}) - \Delta D(\text{calc.}).\end{aligned}$$

Il faudra alors résoudre par la méthode des moindres carrés les 400 équations du type (3) à six inconnues $x$, $y'$, $z'$, $t'$, $u'$, $v'$, les seconds nombres étant cette fois fort

---

([1]) Il est inutile de chercher une approximation d'ordre plus élevé, le calcul de la *formule définitive* devant précisément la donner.

petits ([1]). La résolution effectuée, on connaîtra les valeurs de $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$, et la loi de distribution régulière définitive sera

$$\Delta D(\text{calc.}) = x + y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}) \\ + t(\Delta\,\text{long.})^2 + u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v(\Delta\,\text{lat.})^2.$$

On effectuera le calcul de la formule définitive pour toutes les stations de M. Moureaux et pour chacune d'elles la différence algébrique ΔD (obs.) — ΔD (calc.) mesurera l'*anomalie* de la station considérée ([2]). Dans les stations vraiment *régulières*, le module de l'anomalie devra être inférieur à l'erreur de mesure de la déclinaison.

Cette méthode, un peu simplifiée quant à la recherche des coefficients de la *formule provisoire*, a été successivement appliquée par moi à tous les éléments magnétiques ([3]) et a donné des résultats pratiquement identiques dans la plupart des cas à ceux de la méthode des districts modifiée.

---

([1]) On trouvera au Chapitre III le détail des précautions à prendre pour effectuer le calcul.

([2]) Plus exactement, la différence ΔD (obs.) — ΔD (calc.) est la superposition de l'*anomalie* de la station considérée et de l'erreur commise dans la mesure de la déclinaison.

([3]) E. MATHIAS, *Sur la loi de distribution de la composante horizontale du magnétisme terrestre en France* [*Archives néerlandaises* pour 1900 (Volume jubilaire du professeur Lorentz)].

E. MATHIAS, *Sur la loi de distribution régulière de la déclinaison et de l'inclinaison magnétiques en France au 1er janvier* 1896 [*Archives néerlandaises* pour 1901 (Volume jubilaire du professeur J. Bosscha)].

E. MATHIAS, *Sur la loi de distribution régulière de la composante verticale du magnétisme terrestre en France au 1er janvier* 1896 (Volume du *Congrès de Montauban,* A. F. A. S., 1902).

E. MATHIAS, *La loi de distribution régulière de la force totale du magnétisme terrestre en France au 1er janvier* 1896 (Volume du *Congrès d'Angers,* A. F. A. S., 1903).

E. MATHIAS, *Sur la loi de distribution régulière de la composante Nord du magnétisme terrestre en France au 1er janvier* 1896 [*Ann. der Physik* (Volume jubilaire du professeur Boltzmann), 1904].

### III. — Application de la méthode des districts convenablement modifiée à la Carte magnétique de la France.

(En commun avec M. B. BAILLAUD.)

La méthode qui vient d'être exposée conduit, quand on prend toutes les précautions qui ont été indiquées pour avoir de bonnes valeurs provisoires de $y$ et $z$, à d'excellents résultats. La seule critique qu'on puisse lui faire est l'incertitude où l'on est d'avoir pris des précautions suffisantes pour trier avec sécurité, dans les régions de la France les plus éloignées de Toulouse, les stations *régulières* et les stations *anomales*. Faute d'avoir des valeurs de $y$ et $z$ assez approchées, on peut considérer comme régulières des stations anomales, et inversement. Dès lors, les équations de condition que l'on écrit pour avoir la formule définitive ne sont pas toutes exactes; le résultat définitif est d'autant plus éloigné de la vérité que le nombre des fautes commises est plus considérable. La formule trouvée est évidemment bonne pour le centre de la France et la région du Sud-Ouest, mais insuffisante pour le Nord, la Bretagne et le Nord-Est, en laissant la Corse de côté.

Il serait évidemment préférable d'employer une méthode capable de séparer systématiquement les stations régulières et anomales; la *méthode des districts* répond précisément à cette condition. Cette méthode, fort ancienne puisqu'on en retrouve les premiers rudiments dans un Mémoire du capitaine Elliot daté de 1851 [1], a été exposée pages 398 à 405. Nous ne reviendrons pas sur sa description, et nous nous bornerons à rappeler que la considération des stations centrales a simplement pour but

---

[1] Captain C.-M. ELLIOT, *Magnetic Survey of the Eastern Archipelago* [*Phil. Trans.* pour l'année 1851, Part. I (Renseignement fourni par M. le Dr van Rijckevorsel; lettre du 22 août 1906)].

d'obtenir, dans chaque district, une station idéale régulière, car les anomalies de toutes les stations se détruisent dans les moyennes, en vertu de la loi des grands nombres. En s'affranchissant de la condition accessoire et inutile des *courbes de districts*, il est aisé de donner une solution simple, rapide et rigoureuse du problème de la distribution magnétique régulière. Il suffit de prendre comme station de référence une station quelconque (ou encore l'une des stations centrales) et de rapporter les éléments géographiques et magnétiques des stations centrales aux éléments correspondants de la station de référence. Soient alors Δ long., Δ lat., ΔD, ΔH, ΔI, etc., les différences des éléments primitifs et des éléments de la station de référence, on exprimera ΔD, ΔH, ΔI, etc., par des fonctions paraboliques du second degré en (Δ long.) et (Δ lat.). Si $n$ est le nombre des stations centrales, on obtient *pour chaque élément magnétique n* équations linéaires à six inconnues $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$ telles que

$$\Delta D = x + y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}) + t(\Delta\,\text{long.})^2 + u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v(\Delta\,\text{lat.})^2,$$

que l'on résout par la méthode des moindres carrés.

*La loi de distribution régulière ainsi obtenue pour les stations centrales devra s'appliquer à toutes les stations régulières du pays étudié.*

C'est cette méthode que nous avons appliquée à la France, supposée définie par le Réseau magnétique de M. Moureaux à la date du 1er janvier 1896. Afin de réduire au minimum les calculs énormes qu'entraîne l'emploi de la méthode des moindres carrés et de faire en sorte que les opérations effectuées pour un élément magnétique puissent être en grande partie utilisées pour les autres éléments, nous avons rayé du Réseau de M. Moureaux toutes les stations incomplètes quant à un ou plusieurs des éléments magnétiques. Il est alors resté

uniquement des stations communes aux sept éléments D, H, I, X, Y, Z, T *et ayant par suite les mêmes districts et les mêmes stations centrales.*

Cette manière de faire a encore un autre avantage. Dans le Réseau de M. Moureaux, D, H, I sont les éléments *observés;* X, Y, Z, T sont des éléments *calculés,* à partir des premiers, au moyen de formules connues. Or, quand on cherche, par la *méthode de la formule provisoire,* la loi de distribution régulière des éléments *calculés,* il arrive que les stations régulières qui servent à calculer les formules définitives ne sont pas les mêmes pour les éléments X, Y, Z, T que pour les éléments D, H, I et même diffèrent notablement, en général, d'un élément magnétique à l'autre, qu'il s'agisse d'un élément *observé* ou d'un élément *calculé.* Il s'ensuit qu'il n'est pas du tout évident que les éléments X, Y, Z, T des formules définitives obéissent aux relations

$$X = H \cos D, \qquad Y = H \sin D, \qquad Z = H \operatorname{tang} T, \qquad T = \frac{H}{\cos I}.$$

Dès lors, on ne sait plus, en toute rigueur, si l'on a obtenu la loi de distribution régulière de chaque élément *calculé.*

Il n'en est plus ainsi si les stations sont rigoureusement les mêmes pour les éléments *observés* et *calculés,* et c'est là un avantage très appréciable de la manière de faire que nous adoptons.

*Partage de la France en districts.* — L'idée la plus simple serait de limiter les districts, comme l'ont fait Sir Arthur W. Rücker et M. Thorpe, par des degrés de longitude et de latitude.

Observons d'abord que, nous affranchissant de la considération des *courbes de districts,* il est absolument inutile d'avoir des districts qui se recouvrent partiellement, ce qui a pour conséquence de donner arbitrairement un poids double ou triple à certaines localités plutôt qu'à d'autres. D'autre part, si la densité superficielle moyenne

des stations était la même dans toutes les régions de la France, il suffirait de donner aux districts la même surface, celle-ci étant d'ailleurs supposée très grande par rapport aux anomalies magnétiques régionales les plus étendues. Or, nous avons vu plus haut qu'il était très loin d'en être ainsi; la conséquence est que les districts français ne pourront pas avoir tous la même surface exactement ([1]). Ce qui est plus grave, c'est que le soin que M. Moureaux a pris d'étudier minutieusement les anomalies magnétiques qu'il a rencontrées (l'anomalie du Bassin de Paris, plus particulièrement) est un obstacle très sérieux à l'emploi de la *méthode des districts* qui suppose que les stations sont à peu près équidistantes et ont des anomalies quelconques, c'est-à-dire des anomalies qui ne sont pas toutes du même signe dans une région un peu étendue d'un district. Le Réseau magnétique de M. Moureaux est caractérisé, à l'encontre de ce que la méthode exigerait, par une densité très grande des stations dans les régions anomales et par une densité faible dans les régions régulières. Il s'ensuit que l'application de la *méthode des districts* ne peut pas aller sans modifications.

Les districts pouvant avoir une forme quelconque, il nous a paru très simple de les composer d'un nombre de départements à peu près le même pour tous. Cela posé, on peut se demander quel sera le nombre $n$ des districts. Si l'on remarque que chacun d'eux fournira une équation à six inconnues, on voit qu'il faut $n > 6$; en prenant $n = 12$, on aura vraisemblablement une bonne détermination des coefficients. Comme il y a 86 départements (plus le territoire de Belfort), on voit qu'en moyenne nos districts auront 7 départements, quelques-uns en ayant 8. Leur composition, qui les rapproche autant que faire se

([1]) Il en est d'ailleurs de même des districts du Royaume-Uni.

peut des anciennes grandes provinces françaises, est donnée par le Tableau suivant :

| N° d'ordre du district. | Départements composant le district. | Nombre des stations du district. |
|---|---|---|
| 1 | Côtes-du-Nord, Finistère, Ille-et-Vilaine, Loire-Inférieure, Manche, Morbihan, Vendée | 76 |
| 2 | Calvados, Indre-et-Loire, Loir-et-Cher, Maine-et-Loire, Mayenne, Orne, Sarthe. | 35 |
| 3 | Aisne, Ardennes, Nord, Oise, Pas-de-Calais, Seine-et-Marne, Somme | 60 |
| 4 | Aube, territoire de Belfort, Marne, Haute-Marne, Meurthe-et-Moselle, Meuse, Vosges, Yonne | 62 |
| 5 | Charente, Charente-Inférieure, Creuse, Deux-Sèvres, Indre, Vienne, Haute-Vienne | 35 |
| 6 | Ain, Allier, Côte-d'Or, Doubs, Jura, Haute-Saône, Saône-et-Loire | 44 |
| 7 | Ardèche, Drôme, Isère, Loire, Rhône, Savoie, Haute-Savoie | 29 |
| 8 | Dordogne, Gers, Gironde, Landes, Lot-et-Garonne, Basses-Pyrénées, Hautes-Pyrénées | 48 |
| 9 | Ariège, Aude, Haute-Garonne, Lot, Pyrénées-Orientales, Tarn, Tarn-et-Garonne. | 35 |
| 10 | Aveyron, Cantal, Corrèze, Gard, Hérault, Haute-Loire, Lozère, Puy-de-Dôme ... | 39 |
| 11 | Basses-Alpes, Hautes-Alpes, Alpes-Maritimes, Bouches-du-Rhône, Corse, Var, Vaucluse | 56 |
| **12** | **Cher, Eure, Eure-et-Loir, Loiret, Nièvre, Seine, Seine-et-Oise, Seine-Inférieure.** | **99** |

On remarquera que le district n° **12** contient à lui tout seul ce que l'on peut appeler l'*anomalie du Bassin de Paris,* dont l'axe, comme le montrent les Cartes de M. Moureaux, particulièrement celles des isogones vraies, des lignes d'égale composante verticale, d'égale composante Ouest et d'égale force totale, est un arc de grand

cercle passant par Rouen et Nevers. La méthode des districts ne s'applique certainement pas dans ce cas particulier, et *nous avons purement et simplement supprimé le district n° 12*, la France étant réduite aux onze premiers qui forment un total de 519 stations ([1]). Celles-ci comprennent *toutes* les stations complètes de M. Moureaux, sauf *deux* exceptions : dans l'Indre (district n° 5), on a supprimé les 2 stations de *La Châtre*, qui ont des anomalies énormes que rien ne vient compenser à cause du petit nombre (35) des localités du district, lequel se trouve, d'autre part, remarquablement régulier ; enfin, dans le Puy-de-Dôme (district n° 10), on a supprimé la station du même nom, dont l'anomalie pour la composante verticale en particulier (près de 3000 unités du cinquième ordre) ne peut être contrebalancée par aucune autre. Ces deux suppressions à part, toutes les autres stations ont été conservées, notamment les anomalies célèbres du Cantal et celles de la Corse.

*Calcul des stations centrales.* — Les stations sur lesquelles s'appuiera notre calcul étant désormais fixées, il faut maintenant faire, pour les localités de chaque district, la somme algébrique des différences Δ long., Δ lat., ΔD, ΔH, ΔI, ΔX, ΔY, ΔZ, ΔT, la station de référence étant toujours l'Observatoire de Toulouse. En ce qui concerne les Δ long. et les Δ lat., il n'y a aucune difficulté.

Une première question se pose à propos des éléments magnétiques : que doit-on adopter comme éléments magnétiques de Toulouse au 1er janvier 1896, M. Moureaux ayant fait en 1884 et 1895 des mesures qui présen-

---

([1]) Qui ne sont pas toutes distinctes au point de vue purement géographique ; ainsi, les deux mesures complètes de *Belfort*, comme celles de *Chaumont*, qui ont été faites respectivement aux mêmes points de ces deux localités, sont considérées comme des mesures séparées, aussi bien que les deux mesures de *Laon* qui correspondent, au contraire, à des longitudes et à des latitudes un peu différentes.

tent quelques divergences, particulièrement en ce qui concerne la composante horizontale? Le bon sens suggère une première solution qui consiste à prendre, pour chaque élément magnétique, la moyenne des valeurs fournies par les mesures de 1884 et de 1895.

Appliquons à la déclinaison; nous admettrons

$$D = 14°41'$$

(moyenne de 14°42′ et de 14°40′). Faisons une vérification reposant sur ce fait que nous connaissons avec certitude la différence (Toulouse — Parc) pour cet élément de 1894 à fin 1905. M. Moureaux indique comme déclinaison du Parc au 1er janvier 1896 : 15°6′; d'où

**1896, Toulouse — Parc = — 25′.**

Or, les observations de Toulouse donnent relativement à la différence en question — 28′,4 pour le courant de l'année 1895 et — 27′,9 pour celui de l'année 1896, d'où — 28′,15 sensiblement au 1er janvier 1896. La vérification ne réussit donc pas du tout. Elle réussirait beaucoup mieux pour la composante horizontale et l'inclinaison. Quoi qu'il en soit, en ce qui concerne la déclinaison, la mesure de 1895, bien que trop forte de 3′, est beaucoup meilleure que celle de 1884; par contre, l'inclinaison de 1884 est bien meilleure que celle de 1895, tandis que les composantes horizontales de 1884 et de 1895, fautives l'une par défaut, l'autre par excès, donnent une moyenne excellente tout à fait d'accord avec les observations de Toulouse. On ne peut donc accepter sans discussion ni les observations de 1884, ni celles de 1895, ni leur moyenne; à l'origine des calculs, alors que nos idées sur cette question n'avaient pas la netteté qu'elles ont maintenant, nous avons pris un moyen terme qui, étant donné ce qui précède, ne paraîtra pas d'une logique absolue. Nous verrons plus loin qu'il n'en résultera aucun inconvénient appréciable.

Nous avons admis la déclinaison 14°40′ et l'inclinaison 61°4′ de 1895, et pour tous les autres éléments, H, X, Y, Z, T, nous avons pris la moyenne des mesures de 1884 et de 1895 exprimées en unités du cinquième ordre décimal, savoir :

$$H = 21785, \quad X = 21075, \quad Y = 5520,$$
$$Z = 39435, \quad T = 45050.$$

Cela étant, on effectue les différences ΔD, ΔH, ΔI, ..., et l'on prend leur moyenne arithmétique dans chaque district, ce qui donne les éléments des *stations centrales* représentés par le Tableau suivant :

STATIONS CENTRALES.

| District. | Éléments géographiques. | | Éléments magnétiques observés. | | | Éléments magnétiques calculés. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Δ long. | Δ lat. | ΔD. | ΔH. | ΔI. | ΔX. | ΔY. | ΔZ. | ΔT. |
| 1 | +252′,96 | +272′,97 | +157′,95 | -2284,6 | +253′,5 | -2455,8 | +275,7 | +2952,6 | +1608,7 |
| 2 | + 79,84 | +266,43 | + 79,23 | -2043,6 | +226,9 | -2097,3 | - 85,4 | +2612,2 | +1403,1 |
| 3 | - 91,72 | +367,01 | + 18,72 | -2558,5 | +278,25 | -2503,0 | -552,8 | +3159,5 | +1685,3 |
| 4 | -236,20 | +290,24 | - 56,02 | -1863,9 | +205,5 | -1724,2 | -793,2 | +2318,7 | +1213,4 |
| 5 | + 63,90 | +154,65 | + 52,63 | -1232,7 | +140,4 | -1274,4 | - 13,7 | +1621,6 | + 863,1 |
| 6 | -231,51 | +211,63 | - 64,25 | -1303,4 | +146,1 | -1168,2 | -705,2 | +1651,4 | + 859,5 |
| 7 | -242,125 | +110,37 | - 79,96 | - 546,4 | + 60,8 | - 409,1 | ·623,8 | + 646,4 | + 310,7 |
| 8 | + 96,98 | + 17,59 | + 41,79 | - 256,5 | + 31,8 | - 315,6 | +182,5 | + 381,2 | + 217,3 |
| 9 | - 23,38 | - 11,57 | - 10,57 | + 125,6 | - 12,6 | + 138,7 | - 39,7 | - 129,0 | - 52,9 |
| 10 | - 98,49 | + 69,65 | - 30,10 | - 404,2 | + 44,95 | - 344,7 | -264,1 | + 475,0 | + 230,5 |
| 11 | -373,925 | - 36,25 | -147,14 | + 716,25 | - 87,1 | + 916,8 | -770,0 | -1047,9 | - 547,7 |

*Disposition générale des calculs.* — La formation des équations relatives aux divers éléments se fait de la manière suivante :

Soit E un élément, ΔE la différence (*localité — Toulouse*) relative à cet élément, $\Delta E_0$ la valeur de ΔE fournie par les observations. On se propose de représenter ΔE par une fonction entière du second degré des différences (Δ long.) et (Δ lat.) de longitude et de latitude entre la localité et Toulouse (*localité — Toulouse*). On pose, à

cet effet, comme il a été indiqué plus haut,

$$(1)\quad x + y(\Delta\,\text{long.}) + z(\Delta\,\text{lat.}) + t(\Delta\,\text{long.})^2 + u(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v(\Delta\,\text{lat.})^2 = \Delta\text{E}.$$

Dans l'application de la méthode des districts à la France, on a déduit les six coefficients $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$ de la résolution des équations de la forme (1) fournies par les stations centrales des divers districts.

Dans des recherches antérieures, M. Mathias ayant obtenu par les tâtonnements dont le principe vient d'être exposé des valeurs approchées $x_0$, $y_0$, $z_0$, $t_0$, $u_0$, $v_0$ de ces inconnues, on en a profité pour diminuer la valeur des seconds membres et, aussi, pour faciliter les calculs numériques en diminuant le nombre des chiffres à employer.

A cet effet, on a calculé pour chaque localité la valeur

$$(2)\quad x_0 + y_0(\Delta\,\text{long.}) + z_0(\Delta\,\text{lat.}) + t_0(\Delta\,\text{long.})^2 + u_0(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v_0(\Delta\,\text{lat.})^2.$$

Soit $\Delta\text{E}_c$ cette valeur. Posant

$$(3)\quad \begin{cases} x = x_0 + x', & y = y_0 + y', & z = z_0 + z', \\ t = t_0 + t', & u = u_0 + u', & v = v_0 + v', \end{cases}$$

l'équation (1) a été remplacée par l'équation

$$(4)\quad x' + y'(\Delta\,\text{long.}) + z'(\Delta\,\text{lat.}) + t'(\Delta\,\text{long.})^2 + u'(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v'(\Delta\,\text{lat.})^2 = \Delta\text{E} - \Delta\text{E}_0.$$

Pour chaque localité on a remplacé, dans le second membre, $\Delta\text{E}$ par la valeur observée $\Delta\text{E}_0$. Posant

$$(5)\quad \Delta\text{E}_0 - \Delta\text{E}_c = n,$$

on a à résoudre l'ensemble des équations

$$(6)\quad x' + y'(\Delta\,\text{long.}) + z'(\Delta\,\text{lat.}) + t'(\Delta\,\text{long.})^2 + u'(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v'(\Delta\,\text{lat.})^2 = n$$

en nombre égal à celui des localités.

Nous observerons que, dans l'application à la méthode des districts, il suffira de regarder le nombre $\Delta E_c$ comme nul, les nombres $x'$, $y'$, $z'$, $t'$, $u'$, $v'$ comme confondus avec $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$.

Pour la résolution des équations (6), il est commode de rendre comparables les coefficients des diverses inconnues. Les valeurs extrêmes de ($\Delta$ long.) et ($\Delta$ lat.) étant de 200′ à 300′, on est conduit à poser

$$(7)\qquad x' = 100x'', \qquad 100t' = t'', \qquad 100u' = u'', \qquad 100v' = v''.$$

Si l'on pose en même temps

$$(8)\qquad \begin{cases} (\Delta\,\text{long.}) = b, \qquad (\Delta\,\text{lat.}) = c, \qquad (\Delta\,\text{long.})^2 = 100d, \\ (\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) = 100e, \qquad (\Delta\,\text{lat.})^2 = 100f, \end{cases}$$

l'équation (6) devient

$$(9)\qquad 100x'' + by' + cz' + dt'' + eu'' + fv'' = n.$$

On a autant d'équations de la forme (6) que de stations. On a fait abstraction de Toulouse qui aurait donné l'équation

$$0 = n.$$

Toulouse se trouve, en fait, être une station régulière.

Soit $p$ le nombre des stations et désignons, suivant l'usage, par $[\alpha\beta]$ la somme des produits $\alpha\beta$ relatifs aux diverses localités, $\alpha$, $\beta$ étant les coefficients de deux des inconnues.

Les équations normales sont :

$$(\text{A})\quad \begin{cases} 100^2 px'' + 100[b]y' + 100[c]z' + 100[d]t'' + [100]eu'' + [100]fv'' = 100[n], \\ 100[b]x'' + [bb]y' + [bc]z' + [bd]t'' + [be]u'' + [bf]v'' = [bn], \\ 100[c]x'' + [cb]y' + [cc]z' + [cd]t'' - [ce]u'' - [cf]v'' = [cn], \\ 100[d]x'' - [db]y' + [dc]z' + [dd]t'' + [de]u'' + [df]v'' = [dn], \\ 100[e]x'' - [eb]y' + [ec]z' + [ed]t'' + [ee]u'' + [ef]v'' = [en], \\ 100[f]x'' + [fb]y' + [fc]z' + [fd]t'' + [fe]u'' + [ff]v'' = [fn]. \end{cases}$$

---

En raison de la petitesse des nombres $n$, il n'y a aucun inconvénient à diviser ces équations normales par 100. On obtient les équations suivantes (A') que l'on a effectivement formées et résolues :

$$
(\mathrm{A}')\quad \left\{
\begin{aligned}
&100px'' + [b]y' + [c]z' + [d]t'' + [e]u'' + [f]v'' = [n],\\
&[b]x'' + \frac{[bb]}{100}y' + \frac{[bc]}{100}z' + \frac{[bd]}{100}t'' + \frac{[be]}{100}u'' + \frac{[bf]}{100}v'' = \frac{[bn]}{100},\\
&[c]x'' + \frac{[cb]}{100}y' + \frac{[cc]}{100}z' + \frac{[cd]}{100}t'' + \frac{[ce]}{100}u'' + \frac{[cf]}{100}v'' = \frac{[cn]}{100},\\
&[d]x'' + \frac{[db]}{100}y' + \frac{[dc]}{100}z' + \frac{[dd]}{100}t'' + \frac{[de]}{100}u'' + \frac{[df]}{100}v'' = \frac{[dn]}{100},\\
&[e]x'' + \frac{[eb]}{100}y' + \frac{[ec]}{100}z' + \frac{[ed]}{100}t'' + \frac{[ee]}{100}u'' + \frac{[ef]}{100}v'' = \frac{[en]}{100},\\
&[f]x'' + \frac{[fb]}{100}y' + \frac{[fc]}{100}z' + \frac{[fd]}{100}t'' + \frac{[fe]}{100}u'' + \frac{[ff]}{100}v'' = \frac{[fn]}{100}.
\end{aligned}
\right.
$$

Ces équations résolues, on a les valeurs de

$$(10)\quad x' = 100x'',\quad y',\quad z',\quad t' = \frac{t''}{100},\quad u' = \frac{u''}{100},\quad v' = \frac{v''}{100}.$$

On a ensuite, par les équations (1) et (2),

$$
\begin{aligned}
(11)\quad \Delta E - \Delta E_c = {} & x' + y'(\Delta\,\text{long.}) + z'(\Delta\,\text{lat.})\\
& + t'(\Delta\,\text{long.})^2 + u'(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + v'(\Delta\,\text{lat.})^2.
\end{aligned}
$$

On calculera le second membre de l'équation (11) pour chaque station. Si $n'$ désigne ce second membre pour une station, on a

$$
\begin{aligned}
\Delta E - \Delta E_c &= n',\\
\Delta E_0 - \Delta E_c &= n,
\end{aligned}
$$

d'où

$$(12)\qquad \Delta E_0 - \Delta E = n - n'.$$

De sorte que $n - n'$ est la différence finale (*observation — calcul*).

On peut former la valeur moyenne $m$ de ces différences, comme s'il s'agissait d'erreurs d'observation, par la for-

mule

$$m_2 = \frac{\Sigma(n-n')^2}{p-6}; \tag{13}$$

au lieu de cela, on a appelé $m$ la moyenne des valeurs absolues des écarts.

On déterminera ensuite les poids des diverses inconnues. La première méthode de Gauss, à cet effet, consiste à reprendre la résolution des équations normales (A) en y remplaçant les seconds membres par $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$. Pour avoir le poids de l'inconnue de rang $h$, parmi les inconnues $x''$, $y'$, $z'$, $t''$, $u''$, $v''$, on donne à $k_h$ la valeur 1 et aux autres quantités $k$ la valeur 0. L'inverse de la valeur trouvée ainsi pour cette inconnue de rang $h$ est le poids $\varpi_h$ de cette inconnue.

Après quoi l'écart moyen pour cette inconnue est

$$\frac{m}{\sqrt{\varpi_h}}.$$

Si l'on opère sur les équations (A'), on devra donner à $k_h$ la valeur 0,01 et aux autres quantités $k$ la valeur 0. Ou, si l'on fait $k_h = 1$, on devra diviser par 100 la valeur de l'inconnue, ou multiplier par 100 le poids trouvé, ou enfin diviser par 10 l'écart moyen.

Ayant résolu les équations (A') où l'on a remplacé le second membre de rang $h$ par 1 et les autres par 0, on divise par 100 la valeur trouvée pour l'inconnue de rang $h$ et l'on a l'inverse du poids de cette inconnue. Les écarts moyens des inconnues sont donnés par

$$\frac{m}{\sqrt{\varpi_h}}. \tag{14}$$

Soient

$$m_1, \quad m_2, \quad m_3, \quad m_4, \quad m_5, \quad m_6$$

ces écarts moyens; ce sont ceux des inconnues

$$x'', \quad y', \quad z', \quad t'', \quad u'', \quad v''.$$

Ceux des inconnues

$$x', \quad y', \quad z', \quad t', \quad u', \quad v'$$

sont

$$(15) \qquad 100\,m_1, \quad m_2, \quad m_3, \quad \frac{m_4}{100}, \quad \frac{m_5}{100}, \quad \frac{m_6}{100}.$$

Ce sont aussi les écarts moyens des inconnues

$$x, \quad y, \quad z, \quad t, \quad u, \quad v.$$

Le travail relatif au calcul des poids est grandement abrégé par ce fait que les équations à résoudre ont les mêmes premiers membres que les équations normales elles-mêmes. De plus, il suffit de garder dans les calculs trois figures, de sorte que la Table de Crelle permet de les effectuer.

Le calcul des poids peut être fait encore par la seconde méthode de Gauss, comme il suit. Désignons par

$$\begin{matrix} [bb.1], & [bc.1], & \ldots, & [bf.1], \\ [cb.1], & [cc.1], & \ldots, & [cf.1], \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ [fb.1], & \ldots, & & [ff.1], \end{matrix}$$

les coefficients des inconnues dans les équations $(A'_1)$ obtenues en portant dans les cinq dernières équations normales la valeur de $x$ tirée de la première; par

$$[cc.2], \; [cd.2], \; \ldots, \; [cf.2], \quad \ldots, \; [ff.2],$$

les coefficients des inconnues dans les équations $(A'_2)$ obtenues en portant dans les quatre dernières équations $(A'_1)$ la valeur de $y$ tirée de la première d'entre elles; et ainsi de suite.

Calculons des coefficients

$$A_1, \; A_2, \; \ldots, \; A_5, \quad B_2, \; B_3, \; \ldots, \; B_5, \quad \ldots, \; D_4, \; D_5, \quad \ldots, \; E_5$$

par les équations

$$
\left\{
\begin{aligned}
o &= \frac{[ab]}{[aa]} + A_1, \\
o &= \frac{[ac]}{[aa]} + \frac{[bc.1]}{[bb.1]} A_1, \\
o &= \frac{[ad]}{[aa]} + \frac{[bd.1]}{[bb.1]} A_1 + A_2, \\
o &= \frac{[ae]}{[aa[} + \frac{[be.1]}{[bb.1]} A_1 + \ldots + A_4, \\
o &= \frac{[af]}{[aa]} + \frac{[bf.1]}{[bb.1]} A_1 + \ldots + \frac{[cf.4]}{[ce.4]} A_4 + A_5,
\end{aligned}
\right.
$$

$$
\left\{
\begin{aligned}
o &= \frac{[bc.1]}{[bb.1]} + B_2, \\
o &= \frac{[bd.1]}{[bb.1]} + \frac{[cd.2]}{[cc.2]} B_2 + B_3, \\
o &= \ldots\ldots, \\
o &= \frac{[bf.1]}{[bb.1]} + \frac{[cf.2]}{[cc.2]} B_2 + \ldots + \frac{[cf.4]}{[ee.4]} B_4 + B_5,
\end{aligned}
\right.
$$

$$
\left\{
\begin{aligned}
o &= \frac{[cd.2]}{[cc.2]} + C_3, \\
o &= \ldots\ldots, \\
o &= \frac{[cf.2]}{[cc.2]} + \frac{[df.3]}{[dd.3]} C_3 + \frac{[ef.4]}{[ee.4]} C_4 + C_5,
\end{aligned}
\right.
$$

$$
\left\{
\begin{aligned}
o &= \frac{[de.3]}{[dd.3]} + D_4, \\
o &= \frac{[df.3]}{[dd.3]} + \frac{[ef.4]}{[ec.4]} D_4 + D_5,
\end{aligned}
\right.
$$

$$
\left\{ o = \frac{[ef.4]}{[ee.4]} + E_5, \right.
$$

on a

$$
\left\{
\begin{aligned}
\frac{1}{\varpi_x} &= \frac{1}{[aa]} + \frac{A_1^2}{[bb.1]} + \frac{A_2^2}{[cc.2]} + \ldots + \frac{A_5^2}{[ff.5]}, \\
\frac{1}{\varpi_y} &= \ldots \qquad \frac{1}{[bb.1]} + \frac{B_2^2}{[cc.2]} + \ldots + \frac{C_5^2}{[ff.5]}, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{1}{\varpi_v} &= \ldots \qquad\qquad\qquad\qquad \frac{1}{[ff.5]}.
\end{aligned}
\right.
$$

*Application à la méthode des districts.* — L'application des règles exposées ci-dessus a donné pour les premiers membres des équations normales, avec les onze districts qui composent la France, quand on fait abstraction du douzième district qui correspond au bassin de Paris :

$$1100,00x'' - 803,66y + 1712,72z + 4103,36t'' - 690,58u'' + 4519,28v''$$
$$- 803,66x'' + 4103,37y - 690,58z - 7593,08t'' + 5265,62u'' - 2046,75v''$$
$$+ 1712,72x'' - 690,58y + 4519,27z + 5265,62t'' - 2046,75u'' + 12795,23v''$$
$$+ 4103,36x'' - 7593,08y + 5265,62z + 33375,88t'' - 1861,17u'' + 14499,34v''$$
$$- 690,58x'' + 5265,62y - 2046,75z - 1861,17t'' + 14499,34u'' - 5952,45v''$$
$$+ 4519,28x'' - 2046,75y + 12795,23z + 14499,34t'' - 5295,45u'' + 38582,02v''$$

Dans le calcul des seconds membres, on a, pour l'homogénéité des calculs, exprimé les nombres $n_1$, $n_3$ relatifs à la déclinaison et à l'inclinaison en minutes d'arc, les nombres $n_2$, $n_4$, $n_5$, $n_6$, $n_7$ en unités du quatrième ordre, $n_2$ se rapportant à la composante horizontale, $n_4$ à la composante verticale, $n_5$ à la composante Nord, $n_6$ à la composante Ouest, $n_7$ à la force totale. Partout on a conservé les centièmes. Dans le Tableau de la page 54, $n_2$, $n_4$, $n_5$, $n_6$, $n_7$ étaient exprimés en unités de cinquième ordre. On a donc, pour ces nombres, reculé la virgule d'un rang à gauche.

Dans ces conditions, les seconds membres des équations normales ont été, pour les sept éléments :

| $n_1$. | $n_2$. | $n_3$. | $n_4$. | $n_5$. | $n_6$. | $n_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — 37,72 | —1165,19 | 1288,50 | 1464,22 | —1123,68 | — 338,87 | 79,10 |
| 1576,76 | 33,28 | 1,28 | 67.85 | — 206,48 | 946,86 | 63,13 |
| — 446,48 | —3234,94 | 3577,52 | 4085,50 | —3202,06 | — 587,62 | 2173,66 |
| —2074,92 | —2977,64 | 3199,15 | 3561,62 | —2576,14 | —2147,53 | 1892,35 |
| 1988,74 | 910,37 | — 995,71 | — 1048,63 | 581,35 | 1329,67 | — 495,20 |
| —1227,51 | —9125,27 | 10053,95 | 11480,14 | —9025,86 | —1685,50 | 6120,67 |

La résolution des équations normales a donné, pour les sept éléments, les valeurs suivantes de $x$, $y'$, $z'$, $t''$, $u''$, $v''$ :

| | $x$. | $y'$. | $z'$. | $t''$. | $u''$. | $v''$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | 0',0668 | 0',39571 | 0',15869 | 0',00299 | 0',01692 | 0',00159 |
| 2... | 0,0870 | −0,12178 | −0,75910 | −0,00128 | 0,00372 | 0,00973 |
| 3... | 1,2112 | 0,15570 | 0,87246 | 0,00213 | −0,01125 | −0,02445 |
| 4... | 1,6207 | 0,20253 | 0,99214 | 0,00511 | −0,01545 | −0,02694 |
| 5... | 0,0937 | −0,18130 | −0,75990 | −0,00276 | 0,00236 | 0,00975 |
| 6... | −0,0552 | 0,20766 | −0,09056 | −0,00198 | 0,00264 | −0,00142 |
| 7... | 1,7818 | 0,11822 | 0,50291 | 0,00462 | −0,00747 | −0,00685 |

Le calcul des poids a donné :

$$\frac{1}{\varpi_{x''}} = 0{,}000041, \qquad \frac{1}{\varpi_{y'}} = 0{,}000026, \qquad \frac{1}{\varpi_{z'}} = 0{,}000064,$$

$$\frac{1}{\varpi_{t''}} = 0{,}0000021, \qquad \frac{1}{\varpi_{u''}} = 0{,}0000044, \qquad \frac{1}{\varpi_{v''}} = 0{,}0000051.$$

Le calcul des résidus

$$n - (100x'' + by' + cz' + dt'' + eu'' + fv'')$$

a donné, pour les divers éléments et les onze districts, le Tableau suivant :

| | | $n_1$. | $n_2$. | $n_3$. | $n_4$. | $n_5$. | $n_6$. | $n_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (R) | I..... | −0',32 | 0,46 | −0',63 | −0,94 | 0,50 | 0,32 | −0,81 |
| | II.... | 0,37 | −0,09 | 0,41 | 1,22 | −0,12 | −0,35 | 1,28 |
| | III.... | 0,01 | −0,25 | 0,08 | −0,57 | −0,24 | 0,04 | −0,66 |
| | IV.... | −0,09 | 0,16 | −0,45 | −0,62 | 0,17 | 0,19 | −0,41 |
| | V..... | 0,56 | −0,83 | 1,22 | 1,93 | −0,87 | −0,42 | 1,40 |
| | VI.... | −0,31 | 0,18 | 0,60 | 2,06 | 0,22 | −0,22 | 2,04 |
| | VII... | 0,85 | 0,14 | −0,28 | −1,30 | 0,03 | −0,01 | −1,47 |
| | VIII... | −0,02 | −0,55 | 0,21 | −0,73 | −0,51 | −0,10 | −0,65 |
| | IX.... | 0,38 | 0,83 | −0,03 | 1,75 | 0,75 | −0,10 | 1,51 |
| | X..... | −1,46 | 0,28 | −1,48 | −3,52 | 0,47 | 0,85 | −2,75 |
| | XI.... | 0,01 | −0,35 | 0,40 | 0,59 | −0,34 | −0,14 | 0,53 |
| Moyenne $m$.. | | 0,40 | 0,37 | 0,53 | 1,40 | 0,38 | 0,25 | 1,23 |

Le premier et le troisième écart moyen sont exprimés en minutes d'arc; les autres, en unités du quatrième ordre.

Les écarts moyens pour les inconnues $x$, $y$, $z$, $t$, $u$, $v$ sont donnés par les formules :

$$\frac{100\,m}{\sqrt{\varpi_{x'}}}, \quad \frac{m}{\sqrt{\varpi_{y}}}, \quad \frac{m}{\sqrt{\varpi_{z}}}, \quad \frac{m}{100\sqrt{\varpi_{t'}}}, \quad \frac{m}{100\sqrt{\varpi_{u'}}}, \quad \frac{m}{100\sqrt{\varpi_{v'}}},$$

ou

$0{,}6m \quad 0{,}005m \quad 0{,}008m \quad 0{,}000014m \quad 0{,}000021m \quad 0{,}000022m,$

ce qui donne pour les sept éléments et les six inconnues les écarts moyens :

| | $x$. | $y$. | $z$. | $t$. | $u$. | $v$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_1$ ..... | 0,24 | 0,002 | 0,003 | 0,000004 | 0,000008 | 0,000008 |
| $n_2$ ..... | 0,22 | 0,002 | 0,003 | 0,000004 | 0,000008 | 0,000008 |
| $n_3$ ..... | 0,32 | 0,003 | 0,004 | 0,000005 | 0,000010 | 0,000010 |
| $n_4$ .... | 0,34 | 0,007 | 0,011 | 0,000020 | 0,000029 | 0,000030 |
| $n_5$ ..... | 0,23 | 0,002 | 0,003 | 0,000005 | 0,000008 | 0,000008 |
| $n_6$ ..... | 0,15 | 0,001 | 0,002 | 0,000004 | 0,000005 | 0,000005 |
| $n_7$ ..... | 0,74 | 0,006 | 0,010 | 0,000018 | 0,000026 | 0,000028 |

Pour nous conformer aux notations adoptées par M. Mathias dans ses publications antérieures, nous donnons ci-dessous le Tableau des formules qui représentent les sept éléments, en exprimant les cinq éléments non angulaires en unités du cinquième ordre, et nous reproduisons en dessous les écarts moyens dans la même hypothèse; λ désigne (Δ long.) et β(Δ lat.):

| (F) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Déclinaison.. | $0',07$ | $+\ 0',396\,\lambda$ | $+\ 0',159\,\beta$ | $+\ 0',000030\,\lambda^2$ | $+\ 0',000169\,\lambda\beta$ | $+\ 0',000016\,\beta^2$ |
| | 0,24 | 0,002 | 0,003 | 0,000004 | 0,000008 | 0,000008 |
| Comp. hor... | $0,87$ | $-\ 1,218\,\lambda$ | $-\ 7,591\,\beta$ | $-\ 0,000128\,\lambda^2$ | $+\ 0,000372\,\lambda\beta$ | $+\ 0,000973\,\beta^2$ |
| | 2,2 | 0,02 | 0,03 | 0,00004 | 0,00008 | 0,00008 |
| Inclinaison.. | $1,21$ | $+\ 0,156\,\lambda$ | $+\ 0,872\,\beta$ | $+\ 0,000021\,\lambda^2$ | $-\ 0,000113\,\lambda\beta$ | $-\ 0,000245\,\beta^2$ |
| | 0,32 | 0,003 | 0,004 | 0,000005 | 0,000010 | 0,000010 |
| Comp. vert. . | $16,21$ | $+\ 2,025\,\lambda$ | $+\ 9,921\,\beta$ | $+\ 0,000511\,\lambda^2$ | $-\ 0,001545\,\lambda\beta$ | $-\ 0,002694\,\beta^2$ |
| | 8,4 | 0,07 | 0,11 | 0,00020 | 0,00029 | 0,00030 |
| Comp. Nord. | $-0,94$ | $-\ 1,813\,\lambda$ | $-\ 7,599\,\beta$ | $-\ 0,000276\,\lambda^2$ | $+\ 0,000236\,\lambda\beta$ | $+\ 0,000975\,\beta^2$ |
| | 2,3 | 0,02 | 0,03 | 0,00005 | 0,00008 | 0,00008 |
| Comp. Ouest. | $-0,55$ | $+\ 2,077\,\lambda$ | $-\ 0,906\,\beta$ | $-\ 0,000198\,\lambda^2$ | $+\ 0,000264\,\lambda\beta$ | $-\ 0,000142\,\beta^2$ |
| | 1,5 | 0,01 | 0,02 | 0,0004 | 0,00005 | 0,00005 |
| Force totale. | $17,82$ | $+\ 1,182\,\lambda$ | $+\ 5,029\,\beta$ | $+\ 0,000462\,\lambda^2$ | $-\ 0,000747\,\lambda\beta$ | $-\ 0,000685\,\beta^2$ |
| | 7,4 | 0,06 | 0,10 | 0,00018 | 0,00026 | 0,00028 |

On avait pu croire qu'il y aurait peut-être intérêt à supprimer le district qui contient la Corse. Pour s'en rendre compte, on a formé à nouveau les équations normales en supprimant ce district, on les a résolues et l'on a calculé

les résidus pour les dix stations centrales restantes. On a trouvé les formules suivantes, peu différentes des précédentes :

| | |
|---|---|
| Déclinaison.... | $0',10 + 0',396\lambda + 0',159\beta + 0',000029\lambda^2 + 0',000170\lambda\beta + 0',000016\beta^2$ |
| Comp. hor..... | $3,03 - 1,264\lambda - 7,679\beta - 0,000044\lambda^2 + 0,000578\lambda\beta + 0,001215\beta^2$ |
| Inclinaison .... | $0,96 + 0,161\lambda + 0,883\beta + 0,000018\lambda^2 - 0,000137\lambda\beta - 0,000273\beta^2$ |
| Comp. vert .... | $12,53 + 2,106\lambda + 10,071\beta + 0,000369\lambda^2 - 0,001901\lambda\beta - 0,003107\beta^2$ |
| Comp. Nord.... | $3,03 - 1,859\lambda - 7,685\beta - 0,000193\lambda^2 + 0,000436\lambda\beta + 0,001213\beta^2$ |
| Comp. Ouest .. | $0,56 + 2,056\lambda - 0,944\beta - 0,000163\lambda^2 + 0,000353\lambda\beta - 0,000036\beta^2$ |
| Force totale... | $14,44 + 1,254\lambda + 5,164\beta + 0,000333\lambda^2 - 0,001060\lambda\beta - 0,001057\beta^2$ |

Le calcul des résidus

$$n - (100x'' + by' + cz' + dt'' + eu'' + fv'')$$

a donné pour les divers éléments et les dix districts le Tableau suivant :

| | | $n_1$. | $n_2$. | $n_3$. | $n_4$. | $n_5$. | $n_6$. | $n_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (R′) | I..... | −0′,31 | 0′,08 | −0′,17 | −0′,24 | 0′,11 | 0′,14 | −0′,18 |
| | II.... | 0,35 | 0,21 | 0,10 | 0,74 | 0,15 | −0,25 | 0,84 |
| | III... | −0,01 | −0,32 | 0,17 | −0,44 | −0,30 | 0,00 | −0,55 |
| | IV.... | −0,06 | 0,27 | −0,61 | −0,84 | 0,29 | 0,23 | −0,60 |
| | V..... | 0,54 | −0,20 | 0,47 | 0,86 | −0,26 | −0,16 | 0,44 |
| | VI.... | −0,31 | 0,22 | 0,56 | 2,15 | 0,24 | −0,22 | 1,99 |
| | VII... | 0,83 | −0,48 | 0,44 | −0,22 | −0,57 | −0,29 | −0,51 |
| | VIII... | −0,04 | −0,28 | −0,11 | −1,20 | −0,25 | 0,00 | −1,05 |
| | IX.... | 0,34 | 0,38 | 0,49 | 2,49 | 0,31 | −0,31 | 2,20 |
| | X.... | −1,48 | 0,16 | −1,33 | −3,30 | 0,35 | 0,78 | −2,55 |
| Moyenne *m*.. | | 0,43 | 0,26 | 0,45 | 1,25 | 0,28 | 0,24 | 1,09 |

Ces résidus, dans l'ensemble, sont un peu moindres que ceux du Tableau (R), mais bien peu; d'autre part, on obtient, pour le district qui contient la Corse :

−0,01 −4,12 4,77 7,05 −4,03 −1,79 6,31

Il semble qu'il vaille incontestablement mieux s'en tenir aux formules (F) provenant de l'ensemble des onze districts. Nous les adopterons.

*Définition des anomalies.* — Soient $d$D, $d$H, $d$I les erreurs expérimentales commises dans la mesure de la déclinaison, de la composante horizontale et de l'incli-

naison. Les erreurs qui en résultent pour les éléments calculés X, Y, Z, T sont :

$$dX = d(\mathrm{H}\cos\mathrm{D}) = \cos\mathrm{D}\, d\mathrm{H} - \mathrm{H}\sin\mathrm{D}\, d\mathrm{D},$$
$$dY = d(\mathrm{H}\sin\mathrm{D}) = \sin\mathrm{D}\, d\mathrm{H} + \mathrm{H}\cos\mathrm{D}\, d\mathrm{D},$$
$$dZ = d(\mathrm{H}\,\mathrm{tang}\,\mathrm{I}) = \mathrm{tang}\,\mathrm{I}\, d\mathrm{H} + \mathrm{H}(1 + \mathrm{tang}^2\mathrm{I})\, d\mathrm{I},$$
$$dT = d\left(\frac{\mathrm{H}}{\cos\mathrm{I}}\right) = \frac{1}{\cos\mathrm{I}}\, d\mathrm{H} + \mathrm{H}\frac{\sin\mathrm{I}}{\cos^2\mathrm{I}}\, d\mathrm{I}.$$

On a, en moyenne, $\mathrm{D} = 14^\circ$. En radians (¹)

$$\mathrm{D} = 14\frac{18}{1000} = 0,252 = \frac{1}{4}$$

sensiblement; d'où $\sin\mathrm{D} = 0,25$ et $\cos\mathrm{D} = 0,97$.

D'autre part, sensiblement $\mathrm{tang}\,\mathrm{I} = 2$; d'où

$$1 + \mathrm{tang}^2\mathrm{I} = 5 = \frac{1}{\cos^2\mathrm{I}};$$

il s'ensuit $\cos\mathrm{I} = \frac{1}{\sqrt{5}}$ et $\sin\mathrm{I} = \frac{2}{\sqrt{5}}$.

Enfin, $\mathrm{H} = 0,2$ à peu près. On a donc

$$dX = 0,97\, d\mathrm{H} - 0,2 \times 0,25\, d\mathrm{D} = 0,97\, d\mathrm{H} - 0,05\, d\mathrm{D},$$
$$dY = 0,25\, d\mathrm{H} + 0,2 \times 0,97\, d\mathrm{D} = 0,25\, d\mathrm{H} + 0,194\, d\mathrm{D},$$
$$dZ = 2\, d\mathrm{H} + 0,2 \times 5\, d\mathrm{I} = 2\, d\mathrm{H} + d\mathrm{I},$$
$$dT = \sqrt{5}\, d\mathrm{H} + 0,2 \times 5 \times \frac{2}{\sqrt{5}}\, d\mathrm{I} = 2,24\, d\mathrm{H} + 0,89\, d\mathrm{I}.$$

Ces formules permettent, connaissant par exemple les anomalies $d\mathrm{H}$ et $d\mathrm{I}$ de la composante horizontale et de l'inclinaison, de calculer celles des éléments Z et T. Dans le cas de Z, cela se fait instantanément à cause de la simplicité des coefficients. Si donc Z et T suivent des lois vérifiant les formules de la page 49, les anomalies ob-

(¹) On sait que l'on a sensiblement

$$1'' = \frac{1}{200\,000}, \quad \text{d'où} \quad 1' = \frac{60}{200\,000} = \frac{3}{10\,000} \quad \text{et} \quad 1^\circ = \frac{180}{10\,000} = \frac{18}{1000}.$$

tenues ainsi devront être sensiblement identiques à celles qu'indique la Carte magnétique de la France. Il en serait de même pour les anomalies des éléments X et Y déduites des anomalies $dH$ et $dD$.

Lorsqu'il n'y a pas accord entre les formules précédentes et la Carte magnétique de la France, il y a lieu de soupçonner une faute de calcul. Un certain nombre d'erreurs ont été découvertes par ce procédé qui met en outre en évidence l'exactitude des considérations de la page 49 relatives aux avantages de notre manière de faire.

Les erreurs expérimentales ordinaires sont les suivantes :

$$\text{mod } dD = 2' \quad \text{ou en radians : } 2 \times 0,0003 = 0,0006,$$
$$\text{mod } dH = 0,00025 \quad \text{ou } 0,00030,$$
$$\text{mod } dI = 2' \text{ à } 3' \quad \text{ou en radians : } 0,0006 \text{ à } 0,0009.$$

On voit donc que les erreurs de la déclinaison influent à peine sur la composante Nord X, dont l'erreur totale est sensiblement égale à l'erreur dont est affectée la composante horizontale H.

L'erreur de la composante Ouest Y est la somme algébrique du quart de l'erreur de H et d'environ le cinquième de l'erreur de D. Si mod $dD = 2'$ et mod $dH = 0,00030$, il vient :

$$dY = \pm \frac{1}{4} 0,00030 \pm \frac{1}{5} 0,00060.$$

L'erreur totale n'atteint jamais 20 unités du cinquième ordre décimal.

Pour ce qui concerne Z et T, qui dépendent de H et de I, c'est l'erreur de l'inclinaison qui est le plus à craindre. Si l'on admet

$$\text{mod } dH = 0,00020 \quad \text{et} \quad \text{mod } dI = 3' = 0,0009,$$

il vient

$$dZ = \pm 0,00040 \pm 0,00090.$$

L'erreur maxima peut atteindre $\pm 0,00130$.

Les mêmes hypothèses donnent pour T

$$dT = \pm 0{,}00045 \pm 0{,}00080.$$

et l'erreur maxima peut atteindre $\pm 0{,}00125$.

On aura donc à peu près sûrement affaire à une anomalie réelle toutes les fois que l'on trouvera

$$\begin{aligned}
&\text{mod}\,[D(\text{obs.}) - D(\text{calc.})] \geqq 4', \\
&\text{mod}\,[H(\text{obs.}) - H(\text{calc.})] \geqq 0{,}00040, \\
&\text{mod}\,[I\ (\text{obs.}) - I\ (\text{calc.})] \geqq 4', \\
&\text{mod}\,[X(\text{obs.}) - X(\text{calc.})] \geqq 0{,}00040, \\
&\text{mod}\,[Y(\text{obs.}) - Y(\text{calc.})] \geqq 0{,}00030, \\
&\text{mod}\,[Z(\text{obs.}) - Z(\text{calc.})] \geqq 0{,}00130, \\
&\text{mod}\,[T(\text{obs.}) - T(\text{calc.})] \geqq 0{,}00130.
\end{aligned}$$

Appliquée au Réseau français de M. Moureaux, la méthode précédente en met en relief l'admirable régularité et l'impeccable précision. Vu le grand nombre des observations et la façon dont elles sont uniformément réparties, la méthode des districts produit une compensation à peu près complète des anomalies positives et négatives. Il arrive que la méthode des districts et celle de la formule provisoire, en France du moins, représentent en définitive à peu près la même loi de distribution magnétique et conduisent à des formules pratiquement équivalentes. Il n'en serait pas ainsi si dans la formation des districts on conservait des anomalies énormes que rien ne viendrait compenser, et l'on conçoit qu'en toute rigueur les deux méthodes puissent, en d'autres régions, conduire à des résultats différents. Leur excellent accord, en ce qui concerne la France, démontre que notre pays est, au point de vue magnétique, le type des contrées régulières en dépit des quelques anomalies que peuvent présenter le Bassin de Paris, le Plateau central, la Bretagne et quelques points particuliers, comme les environs immédiats de La Châtre.

Pour les résultats numériques le lecteur voudra bien se reporter au Tome VII des *Annales de l'Observatoire de Toulouse,* où sont développées nos recherches sur le magnétisme terrestre.

---

## SUR LA VITESSE DES IONS DES ÉLECTROLYTES : SULFATE DE MAGNÉSIUM ET ACIDE SULFURIQUE EN SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES;

PAR M. MAURICE HUYBRECHTS.

---

M. Tower a publié récemment (¹) un travail sur le coefficient de migration de l'acide sulfurique (nombre de transport de l'acide sulfurique). De la comparaison de ses résultats avec ceux de Bein et de Starck, il conclut que les siens sont, sans aucun doute, les plus exacts de ceux obtenus jusqu'ici pour cet acide (*loc. cit.*, p. 840). J'ai déterminé en 1902 les nombres de transport de l'acide sulfurique et du sulfate de magnésium, au laboratoire de feu le professeur Jahn, de Berlin, et les résultats ont été publiés dans ma dissertation inaugurale au mois de décembre 1902 : « Ueber die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der Elektrolyte : Schwefelsäure und Magnesiumsulfat in verdünnten wässerigen Lösungen. »

Je crois pouvoir comparer avantageusement mes résultats à ceux, du reste peu différents des miens, de M. Tower. J'ai, d'ailleurs, évité plusieurs causes d'erreur qu'il signale dans son étude. Quand Jahn m'a soumis ce sujet de travail, j'avais essayé de doser l'acide sulfurique par le chlorure barytique; j'ai dû abandonner ce moyen parce qu'il m'a été impossible d'atteindre une exactitude allant au

(¹) QUESNEVILLE, *Monit. Scient.*, t. XX, 2ᵉ Partie, 1901, p. 286.

delà de $\frac{1}{10}$ pour 100 en valeur absolue; pour ces recherches c'est la différence maxima qu'on puisse tolérer; il faut, autant que possible, obtenir des chiffres plus précis. J'ai proposé de doser l'acide sulfurique libre (seul, ou à côté de fsulate de cadmium dans le liquide anodique) par la méthode acidimétrique iodate-iodure $KIO^3 + 5KI + 3H^2SO^4 = 6I + 3K^2SO^4 + 3H^2O$. L'iode mis en liberté était titré par l'hyposulfite sodique. Je m'étais assuré que le sulfate de cadmium ne gêne pas. Il faut aussi être certain de la pureté de l'iodate et de l'iodure. La précision de la méthode titrimétrique m'a permis de pousser mes recherches jusqu'à la solution $\frac{1}{120}$ normale, c'est-à-dire bien plus loin que la $\frac{1}{50}$ normale, solution la plus diluée avec laquelle M. Tower a expérimenté, et qu'il considère comme l'extrême limite.

Pour tous les travaux sur les nombres de transport effectués au laboratoire de Jahn on employait des anodes en cadmium amalgamées. En opérant ainsi, M. Tower aurait préservé son anode de l'attaque par l'acide sulfurique avant le passage du courant. Il semble aussi regretter que les dimensions de ses appareils soient faibles. Il aurait pu employer l'appareil Hopfgartner-Jahn ([1]). La modification apportée par Jahn consistait dans l'agrandissement et le changement de forme du vase anodique (*voir* description et dessin de l'appareil dans le présent travail). Il permet de connaître exactement le poids du liquide anodique avant l'expérience donnée, que M. Tower aurait très volontiers connue; j'ajouterai que cet appareil permet d'opérer commodément et très exactement. Une autre critique peut être faite au travail de M. Tower: il est obligé de prélever le liquide, après l'expérience, au moyen d'une pipette; si, à un moment donné, il enlève

(1) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXXVII, 1901, p. 673. — ARRHENIUS, *Lehrbuch d. Elektrochemie*, traduction allemande de H. Euler, 1re édit., 1901, p. 132.

un mélange non homogène d'acide sulfurique et de sulfate de cadmium, il commet une erreur que l'appareil de Jahn rend impossible; il ne peut, en effet, débarrasser sa pipette, en la rinçant, du liquide qui en tapisse les parois, puisque la partie écoulée doit être pesée et analysée.

Dans ces conditions, je crois qu'il était bien inutile de réduire toutes les pesées au vide, la correction apportée de ce chef est beaucoup plus petite que les erreurs d'expérience.

En résumé, mon travail, quoique antérieur à celui de M. Tower, me paraît marquer un progrès sur ceux qui ont été faits en dehors du laboratoire dirigé autrefois par Jahn; c'est ce qui me décida à publier la traduction de ma dissertation.

Daniell et Miller, en 1845, avaient déjà observé que, pendant l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre, la concentration ne reste pas égale aux deux électrodes. Pouillet ne tarda pas à confirmer cette observation par une autre du même genre faite à propos de l'électrolyse du chlorure d'or. Hittorf (9) [1] se mit à étudier le phénomène de plus près, et ses recherches (de 1853 à 1859) l'amenèrent à conclure que le transport de l'électricité au sein d'un électrolyte est étroitement lié au transport des ions : le métal ou l'hydrogène va à la cathode, tandis que le reste de l'électrolyte dissous se dirige vers l'anode. Arrivés aux électrodes, les deux ions sont mis en liberté. Les changements de concentration qui s'y produisent s'expliquent alors très aisément par la vitesse différente des ions. L'analyse de la solution, avant et après le passage du courant, nous rend compte de la mesure de ces variations et nous permet de calculer les vitesses relatives

---

[1] Les chiffres se rapportent à l'index bibliographique placé à la fin du travail.

des ions. Prenons, par exemple, un électrolyte binaire (chlorure de potassium, chlorure de sodium, acide bromhydrique, etc.) en solution dans l'eau et désignons par $u$ la vitesse absolue du cation, par $v$ celle de l'anion, par $n$ et $n'$ les nombres respectifs d'équivalents-grammes du cation et de l'anion qui passent une section $q$ pendant le temps $t$; il existe entre $n$, $n'$, $u$, $v$ la relation $\frac{n}{n'} = \frac{u}{v}$ ou $\frac{n}{n+n'} = \frac{u}{u+v}$, $\frac{n'}{n+n'} = \frac{v}{u+v}$, car la même force électromotrice agit sur les deux ions. Le nombre $n+n'$ d'équivalents-grammes de cation séparés à la cathode se compose des $n$ équivalents-grammes de cation qui ont passé la section $q$ et des $n'$ équivalents-grammes de cation qui sont devenus libres à cause du départ de $n'$ équivalents-grammes d'anion vers l'anode. En vertu de la loi de Faraday, $n+n'$ équivalents-grammes d'anion ont été mis en liberté à l'anode.

L'expression $\frac{n}{n+n'}$ nous donne donc le rapport entre le nombre d'équivalents-grammes de cation qui ont passé la section $q$ pendant le temps $t$, et le nombre total d'équivalents-grammes qui se sont séparés à la cathode pendant le même temps. C'est ce quotient que Hittorf appelle le *nombre de transport du cation* : $n_k = \frac{n}{n+n'} = \frac{u}{u+v}$.

Le nombre de transport de l'anion est donné par la formule $n_a = \frac{n'}{n+n'} = \frac{v}{u+v}$. Il en résulte que

$$n_k + n_a = \frac{n}{n+n'} + \frac{n'}{n+n'} = 1,$$

c'est-à-dire que la somme des deux nombres de transport (de l'anion et du cation) est égale à l'unité. On a, en outre, $\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{v}$. En d'autres termes, le rapport des nombres de transport est égal au rapport des mobilités des deux ions dans l'électrolyte.

### II. — Nombres de transport et pouvoir conducteur.

Suivant la théorie d'Arrhénius, les molécules dissociées conduisent seules le courant; les molécules non dissociées restent indifférentes. On désigne sous le nom de *mobilité* la vitesse que prend un équivalent-gramme d'un ion sous l'influence d'une force motrice égale à l'unité. Supposons l'électrolyte enfermé dans un vase cylindrique dont les bases seraient les électrodes avec, entre les deux pôles, une différence de potentiel P. Le courant se transmet parallèlement à l'axe. Le nombre de cations-grammes qui, en allant vers la cathode, passent à travers l'unité de section pendant l'unité de temps, est égal à $N_k = u.\eta_k.F$.

$u$ représente la mobilité du cation, $\eta_k$ sa concentration et F la force qui agit sur chaque cation. Cette force est égale à la différence de potentiel P multipliée par la charge électrostatique particulière à chaque cation $\nu\varepsilon$; $\nu$ est la valence du cation, $\varepsilon$ la charge électrostatique qui, en vertu de la loi de Faraday, est particulière à chaque valence : $F = \nu\varepsilon P$. Nous obtenons pour $N_k$ : $N_k = u\eta_k\nu\varepsilon P$. D'autre part, le nombre d'anions qui se déplacent pendant l'unité de temps dans la direction opposée sera exprimé par $N_a = - v\eta_a\nu'\varepsilon P$. Chaque cation porte avec lui une quantité d'électricité $\nu\varepsilon$ et chaque anion une quantité $-\nu'\varepsilon$; de sorte que la quantité d'électricité qui traverse l'unité de section, pendant l'unité de temps, c'est-à-dire la densité du courant I, est donnée par l'expression $I = (\nu^2\varepsilon^2 u\eta + \nu'^2\varepsilon^2 v\eta_a)P$. D'après la loi d'Ohm, $I = \varkappa P$. $\varkappa$ désigne le pouvoir conducteur spécifique du rhéophore. En outre, on doit avoir $\eta_k\nu\varepsilon = \eta_a\nu'\varepsilon$, sinon l'ensemble du système ne serait pas électriquement neutre. Il ressort de ces dernières équations que $\varkappa = \nu\varepsilon\eta_k(u\nu\varepsilon + v\nu'\varepsilon)$, $u\nu\varepsilon$ et $v\nu'\varepsilon$ ne sont rien d'autre que la vitesse des ions sous l'impulsion d'une chute de potentiel égale à l'unité. Désignons-les par U et V et notre équation prendra la forme

$\varkappa = \nu\varepsilon\eta_k(U + V)$. Le pouvoir conducteur spécifique $\varkappa$, divisé par la concentration totale $\eta$ de l'électrolyte dissous, nous donne le pouvoir conducteur moléculaire $\mu$, $\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = \nu\varepsilon\frac{\eta_k}{\eta}(U + V)$. Quand la dissociation est complète $\eta_k = \eta$. Dans ce cas, $\mu = \nu\varepsilon(U + V) = l_K + l_A$ si nous posons, avec Kohlrausch, $\nu\varepsilon U = l_K$ et $\nu\varepsilon V = l_A$. Pour les nombres de transport nous avons déduit la formule $n_k = \frac{U}{U+V}$ et $n_a = \frac{V}{U+V}$; nous obtenons, par conséquent,

$$U + V = \frac{U}{n_k} = \frac{V}{n_a} \qquad \text{et} \qquad \mu = \frac{\nu\varepsilon U}{n_k} = \frac{\nu\varepsilon V}{n_a},$$

ou bien $\mu = \frac{l_K}{n_k} = \frac{l_A}{n_a}$, ce qui revient à

$$l_K = \mu n_k \qquad \text{et} \qquad l_A = \mu n_a.$$

Ces équations nous permettent donc de calculer, en partant du pouvoir conducteur moléculaire et des nombres de transport, la mobilité $l_K$ et $l_A$ des ions dans des solutions diluées à l'infini, car l'électrolyte n'est complètement dissocié que dans les solutions diluées à l'infini.

### III. — Formule de Jahn.

Des formules qui nous sont déjà connues,

$$\varkappa = \nu\varepsilon\eta_k(U + V) \qquad \text{et} \qquad n_k = \frac{U}{U+V},$$

il résulte que $\varkappa = \frac{\nu\varepsilon\eta_k U}{n_k}$ ou $U\eta_k = \frac{\varkappa n_k}{\nu\varepsilon}$. En d'autres termes, en partant du pouvoir conducteur de la solution et du nombre de transport, on peut calculer le produit de la mobilité et de la concentration du cation; car la valence $\nu$ nous est connue, de même que la charge électrostatique $\varepsilon$ particulière à chaque valence. Nous savons,

en effet, que, pendant l'unité de temps, l'unité C. G. S. de courant dépasse $0^g,01118$ d'argent, donc

$$\varepsilon = \frac{107,93}{0,01118} = 9654 \text{ unités C. G. S.} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\varepsilon} = 1,0538.10^{-4}.$$

Si maintenant nous mesurons le pouvoir conducteur en ohms réciproques, nous devrons remplacer $x$ par $x.10^{-9}$, de sorte que $U\eta_k = 1,0358 \frac{n_k x}{v} 10^{-13}$.

Désignons maintenant la concentration $\eta_k$ par le nombre d'équivalents-grammes d'ion contenu dans $1^l$ et faisons la différence de potentiel égale à 1 volt, notre expression devient

$$U\eta_k = 1,0358 \frac{n_k . x}{v} - 10^{-2}.$$

## IV. — Sels complexes.

En soumettant le cyanure double de potassium et d'argent à ses expériences, Hittorf s'attendit à voir se déposer du potassium et de l'argent à la cathode, tandis que le cyanogène irait seul à l'anode. L'analyse lui démontra que le potassium seul était allé à la cathode.

Pour expliquer ce phénomène, il fallait admettre une ionisation suivant le schéma $KCN.AgCN \rightleftharpoons K + Ag(CN)'_2$. L'argent qui s'était précipité à la cathode provenait d'une réaction secondaire : $K + KAg(CN)^2 = 2KCN + Ag$. Cette hypothèse se trouva bientôt confirmée par l'électrolyse d'autres sels doubles, tels que le chloroplatinate de sodium, le ferrocyanure de potassium, le chlorure d'or et de platine, et quelques sels doubles de mercure.

Des recherches sur la marche des ions nous donnaient donc un moyen de distinguer un mélange de sels qui, en solution, se dédoublent en ions distincts, et les sels doubles qui se dissocient en ions complexes.

## V. — Dissociation des électrolytes polyvalents.

C'est encore à Hittorf que nous devons les premières recherches concernant l'influence des différentes conditions de l'expérience sur la vitesse des ions.

Il établit que la température n'a pas une influence très marquée sur la vitesse relative des ions; l'intensité du courant n'en a aucune. La concentration de l'électrolyte en a, par contre, beaucoup. C'est ainsi qu'il a pu classer les électrolytes en trois groupes suivant l'influence que la concentration exerce sur la mobilité de leurs ions. Au premier groupe appartiennent les électrolytes dont les ions vont également vite dans les différentes concentrations; exemple : le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, le chlorure ammonique. Dans le deuxième groupe on rencontre les sels dont le cation prend une vitesse croissante à mesure que la dilution augmente, par exemple le sulfate de cuivre. Le nitrate d'argent, qui figure au troisième groupe, se comporte d'une façon tout à fait opposée : la quantité d'argent transportée diminue, relativement à la quantité d'anion $NO^3$, quand la dilution augmente. Ces expériences lui montrèrent en outre que, à partir d'une certaine concentration, la vitesse relative du cation prend une valeur constante, indépendante de la concentration. D'autre part, les expériences qu'il fit avec les sels haloïdes du cadmium et du zinc lui donnèrent des résultats surprenants. Le nombre de transport du cation était négatif. Il semble donc que, pour ces électrolyses, métal et halogène aillent en même temps à l'anode. Hittorf explique ce phénomène anormal en disant qu'en solution concentrée l'électrolyte se compose de molécules complexes; ces molécules se dissocient à la manière des sels complexes, c'est-à-dire qu'une partie du cation remonte le courant avec l'anion, tandis qu'une partie du cation se dépose normalement à la cathode. Par une dilution progressive, les agrégats moléculaires se dédoublent.

Hittorf n'hésita pas à étendre sa théorie aux sels de magnésium. L'expérience confirma son hypothèse. Nous citerons notamment les travaux de Gordon (11), Redlich (18), Grotrian (4), Wershofen (5), Kümmel (14), Rudolphi (6), Kahlenberg (24) et Jones (12).

Il résulte des recherches de ces deux derniers chimistes que, dans des solutions relativement diluées de sulfate de magnésium, il existe encore des molécules doubles.

La question des électrolytes polyvalents est encore plus compliquée, car le dédoublement ne s'effectue pas aussi simplement, mais bien d'après le schéma

$$H^2SO^4 \rightleftharpoons H + HSO^4,$$
$$HSO^4 \rightleftharpoons H + SO^4,$$

ce que Helmoltz avait du reste pressenti dans son discours sur Faraday. C'est en admettant l'existence de cet ion intermédiaire $HSO^4$ que Richarz a pu expliquer la formation d'acide persulfurique $H^2S^2O^8$ pendant l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Jones partage également cette opinion. Il a déterminé l'abaissement du point de congélation de solutions d'acide sulfurique très diluées. Il en conclut que, pour les dilutions 0,005 à 0,001 normales, toutes les molécules se dédoublent en H et $HSO^4$; la plupart de ces ions complexes $HSO^4$ sont dissociés en H et $SO^4$. Par contre, il ne resterait pour ainsi dire pas de molécules $H^2SO^4$. Les chiffres de Meyer-Wildermann (13) plaident en faveur de la dissociation de l'acide sulfurique en trois ions, à partir de la solution 0,1 moléculaire normale.

L'existence d'ions intermédiaires complexes étant admise, quel rapport y a-t-il entre l'ionisation et la concentration pour une même température? Car, pour nous faire une idée bien claire sur les phénomènes de la dissociation, il est avant tout nécessaire d'être renseigné sur la vitesse des ions en différentes concentrations. Il est à prévoir que les trois ions H, $HSO^4$ et $SO^4$ ont des

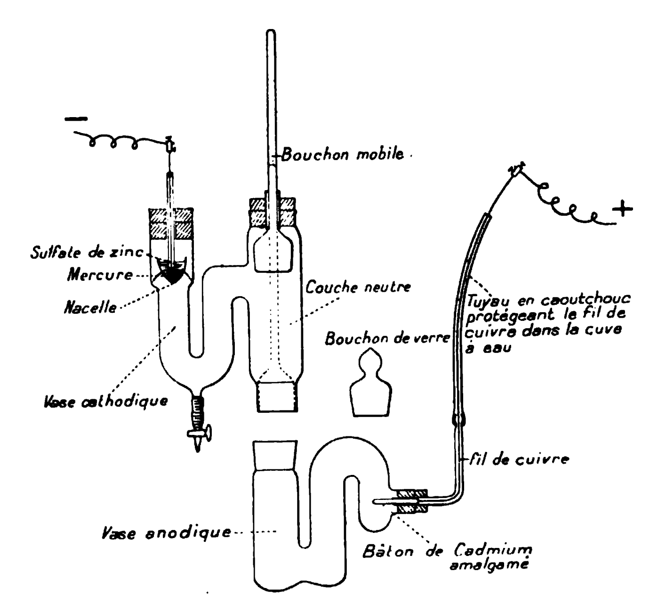
vitesses différentes. Si donc le nombre de transport de l'hydrogène varie encore beaucoup dans des concentrations où l'on a constaté pour les acides monobasiques une constance parfaite, on peut conclure à un mode de dissociation différent. Dans le cas où le nombre de transport serait indépendant de la concentration, on pourrait dire que l'acide se dédouble suivant un seul schéma. Il est évident que les expériences de transport seules sont impuissantes à révéler si la dissociation a lieu suivant le premier schéma : $H^2SO^4 \rightleftharpoons H + HSO^4$, ou suivant le second : $H^2SO^4 \rightleftharpoons H^2 + SO^4$. Hittorf et Bein (10) ont expérimenté sur le sulfate de magnésium. Leurs résultats ne concordent pas et ne peuvent pas concorder, parce que ces auteurs ont travaillé avec des concentrations et à des températures tout à fait différentes. En outre, le nombre de leurs expériences était trop restreint. Leurs chiffres pour l'acide sulfurique sont plus concordants. Les dernières recherches dans cette voie ont été faites par Stark. Ces chiffres s'écartent notablement de ceux trouvés antérieurement. Il dit, du reste, qu'il tenait moins à donner des valeurs exactes pour les nombres de transport que d'établir la marche approximative de leur variation avec la concentration, d'une façon plus complète qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent. Par contre, l'exactitude exagérée de ses mesures physiques me paraît en contradiction avec ce but (emploi du microscope pour la lecture de sa balance, réduction dans le vide de toutes les pesées, lecture de la burette au moyen du cathétomètre), alors qu'il laisse à penser que son travail était plutôt inexact au point de vue chimique.

Bref, il est facile de voir que les données acquises sur ce sujet jusqu'à présent sont insuffisantes, parfois même erronées. C'est ce qui m'a engagé, suivant les conseils de Jahn, à entreprendre de déterminer aussi exactement que possible de nouveaux chiffres de transport pour le sulfate de magnésium et l'acide sulfurique.

## Partie expérimentale.

### I. — Appareil.

L'appareil dont je me suis servi pour mes expériences est celui d'Hopfgartner-Jahn (15 et 8). Il est entièrement en verre et se compose de deux parties essentielles; l'une d'elles sert de vase anodique, l'autre reçoit la *couche neutre* et le liquide cathodique. L'une des branches du




(Figure $\frac{1}{10}$ grandeur naturelle).

vase anodique peut se fermer au moyen d'un bouchon de verre rodé. A l'ouverture opposée se trouve l'anode constituée par un bâton de cadmium scellé au moyen de cire à cacheter dans un tube recourbé vers le haut à angle droit. Un fil de cuivre soudé au cadmium, et sortant du tube de verre, permet d'amener le courant au pôle positif. Un tube de caoutchouc le protège pendant l'expé-

rience. Les deux vases composant l'autre partie de l'appareil sont reliés par un tube horizontal. L'un d'eux, ouvert aux deux bouts, peut se poser sur le vase anodique au moyen d'un col bien rodé. L'ouverture supérieure est fermée par un bouchon en caoutchouc percé d'un trou; ce trou laisse passer la tige d'un bouchon de verre rodé, mobile sur toute la hauteur du vase et pouvant venir obturer l'ouverture inférieure de ce vase destiné à contenir la couche neutre. Le deuxième vase qui recevra le liquide cathodique est un tube en U portant à sa partie inférieure un robinet en verre permettant l'écoulement du liquide. Vers le haut il est élargi, ce qui permet d'y poser une petite nacelle portée par quatre pieds; celle-ci renfermera un peu de mercure et une couche d'une solution saturée de sulfate de zinc pour empêcher toute polarisation. Un fil de cuivre isolé, et passant à travers un bouchon de caoutchouc, la reliera au pôle négatif.

Le bouchon mobile est relevé pendant toute la durée de l'expérience; il est abaissé au moment où l'on interrompt le courant.

### II. — Disposition de l'expérience.

Toutes les surfaces rodées sont d'abord légèrement graissées; l'anode est amalgamée et le vase anodique sec est pesé avec ses bouchons. On le remplit de la solution à électrolyser, on y adapte le vase cathodique, on continue à verser de la solution jusqu'à $1^{cm}$ environ au-dessus de l'élargissement du vase cathodique, et l'on place l'appareil dans la cuve à eau encore vide. Après avoir déposé prudemment la nacelle, la fin du remplissage devient plus difficile. Il convient alors de mettre sur la solution de sulfate de zinc un disque en liège sur lequel on laisse couler lentement la solution jusqu'à ce que la nacelle soit remplie. On verse alors le liquide le long de la paroi du vase. On replace le bouchon et l'on introduit le fil de cuivre jusqu'au fond de la nacelle. On remplit la cuve et

l'on maintient l'eau à une température constante (celle de l'expérience, 18° ou 30°); on intercale dans le même circuit un voltamètre à nitrate d'argent. On fait passer le courant. L'expérience est terminée quand il s'est déposé suffisamment d'argent (*voir* les Tables) dans le creuset.

Le courant est interrompu et le bouchon mobile abaissé pour séparer la *couche neutre* du liquide anodique, la solution de nitrate d'argent décantée du creuset, le dépôt d'argent est lavé soigneusement, séché et pesé. On vide la cuve à eau, on laisse partir le liquide cathodique; la partie supérieure de l'appareil est enlevée et la couche neutre est conservée à part pour être analysée. Une nouvelle pesée du vase anodique avec son contenu nous donne le poids du liquide qu'il contient.

On l'agite pendant quelque temps afin de le rendre homogène, et on le conserve dans un flacon pour être soumis à l'analyse et renseigner ainsi sur les changements de concentration. L'analyse de la couche neutre nous éclairera sur le point de savoir si l'expérience peut être utilisée. Si l'on ne peut pas constater de changement dans sa concentration, c'est un signe que l'expérience a été faite dans de bonnes conditions. Dans le cas contraire, l'expérience est à rejeter.

Lors de l'électrolyse de l'acide sulfurique j'ai recherché s'il se formait à l'anode du peroxyde d'hydrogène; les essais au moyen d'iodure de potassium et d'acide chromique m'ont donné des résultats négatifs. Inutile d'ajouter que je n'ai jamais perçu de dégagement gazeux aux électrodes, ni de troubles dus à la formation de sels basiques.

## III. — Analyses.

A. *Sulfate de magnésium.* — Le dosage du contenu des solutions en substances solides était effectué par évaporation. Des portions de liquide étaient pesées, évaporées dans des vases en verre d'Iéna sur des plaques d'as-

beste jusqu'à un volume de quelques centimètres cubes; de là, elles passaient quantitativement dans de grands creusets de platine, et on les mettait au bain-marie où elles restaient jusqu'à siccité. Le creuset, muni de son couvercle, était porté sur la toile d'asbeste et finalement légèrement calciné au-dessus de la flamme. Le fond du creuset ne pouvait pas être porté au rouge. Le creuset, après refroidissement dans l'excitateur, était pesé puis réchauffé, repesé, et ainsi de suite jusqu'à poids constant.

B. *Acide sulfurique.* — Pour l'analyse de l'acide sulfurique, j'ai employé la méthode iodométrique. Des expériences préalables m'avaient démontré que la présence de sulfate de cadmium chimiquement pur ne gênait en rien l'analyse. Les solutions pesées étaient additionnées d'un excès d'iodate-iodure et titrées au moyen de thiosulfate de sodium ($Na^2S^2O^3$). Le titre de cette solution était établi au moyen d'acide chlorhydrique dont la concentration avait été très exactement déterminée gravimétriquement ($AgNO^3$).

## IV. — Calculs des nombres de transport.

Pour le calcul des nombres de transport au moyen des données fournies par l'analyse, je prends comme exemple la première expérience de la troisième solution de la Table I. C'est une solution de sulfate de magnésium $\frac{1}{58,84}$ équivalente-normale. Les analyses de la solution primitive donnèrent, pour $100^g$ : $0^g,10235$, $0^g,10240$ et $0^g,10230$ de $MgSO^4$, c'est-à-dire, en moyenne, $0^g,10235$ de $MgSO^4$ et

$$100^g,000 - 0^g,1023 = 99^g,8977 \text{ d'eau.}$$

Le vase anodique pesait rempli : $1298^g,270$ (après l'électrolyse); vide : $513^g,905$ (avant l'électrolyse); par conséquent, $784^g,365$ représentent le poids du liquide anodique.

$0^g,2528$ d'argent s'était déposé dans le voltamètre. En vertu de la loi de Faraday, une quantité équivalente de cadmium de l'anode s'est dissoute; donc, le vase anodique en est devenu d'autant plus léger; $0^g,2528$ d'argent correspond à $0^g,1320$ de cadmium.

Le poids total du liquide anodique est de

$$784^g,365 + 0^g,132 = 784^g,497.$$

Les analyses du liquide anodique donnèrent les chiffres suivants : pour $100^g$ : $0^g,12666$ et $0^g,12653$; en moyenne, $0^g,12659$ de sels.

Dans tout le liquide anodique, il y a donc

$$0^g,12659 \times 7^g,84497 = 0^g,9931 \text{ de sels}$$
$$\text{et } 784^g,497 - 0^g,993 = 783^g,504 \text{ d'eau.}$$

D'après l'analyse de la solution primitive, cette quantité d'eau contenait $\frac{0^g,10235 \times 783,504}{99,897} = 0^g,8027$ de sulfate de magnésium.

Les sels du liquide anodique, après l'expérience, se composent de sulfate de magnésium qui préexistait et de sulfate de cadmium qui s'est formé pendant l'électrolyse; ce dernier est équivalent à la quantité d'argent séparée dans le voltamètre.

$0^g,2528$ d'argent correspond à $0^g,2441$ de sulfate de cadmium, $0^g,9931$ (sels du liquide anodique, $MgSO^4 + CdSO^4$) — $0^g,2441$ ($CdSO^4$) = $0^g,7490$ de $MgSO^4$.

Ainsi, la teneur du liquide anodique en sulfate de magnésium est connue également après l'électrolyse.

La différence : $0^g,8027$ ($MgSO^4$ avant l'électrolyse) — $0^g,7490$ ($MgSO^4$ après l'électrolyse) = $0^g,0537$, donne la perte du liquide anodique en sulfate de magnésium, ce qui équivaut à une perte de $\frac{24,36 \times 0,0537}{120,42} = 0^g,01086$ de magnésium. A la cathode, il s'est séparé une quantité de magnésium équivalente à la quantité d'argent du voltamètre, c'est-à-dire $\frac{0,2528 \times 12,18}{107,93} = 0^g,03808$. De par la

définition, le nombre de transport du magnésium est de

$$n_k = \frac{0,01086}{0,03808} = 0,381.$$

Le calcul des nombres de transport de l'acide sulfurique ne s'écartait pas, en principe, de celui donné ci-dessus. Seulement, comme l'acide sulfurique était déterminé directement, une simple soustraction donnait la perte en acide sulfurique du liquide anodique. Il ne fallait pas non plus négliger, pour obtenir la quantité d'eau du liquide anodique, de tenir compte du poids de sulfate de cadmium formé.

Les poids atomiques dont je me suis servi sont ceux qui sont publiés par la *Deutsche chemische Gesellschaft* de Berlin (1901).

### V. — Les solutions.

La quantité approximative des produits, chimiquement purs, était dissoute dans de bonne eau distillée, spécialement destinée à des travaux de chimie théorique.

La richesse de la solution en expérience était toujours établie par trois analyses ; je ramenais les résultats à $100^g$ de solution et j'en prenais la moyenne.

Pour donner les normalités, je prenais la densité des solutions à 18° et à 30° au moyen du pycnomètre de Sprengel. Je calculais la densité, rapportée à l'eau à 4° C. et dans le vide, au moyen de la formule

$$d = \frac{p}{P}(D - d) + \delta.$$

*d* représente la densité du liquide à la même température, D la densité de l'eau à la même température, P le poids du liquide, *p* le poids de l'eau, $\delta$ la densité moyenne de l'air rapportée à l'eau $= 0,0012$. D'après cette formule, la densité de la troisième solution, Table I $= 0,99976$. De là, le volume qui contient 1 équivalent-gramme de

sulfate de magnésium

$$v = \frac{60,21}{0,99976 \times 1,0235} = 58^{l},84.$$

## VI. — Produits.

Mon sulfate de magnésium, vendu comme chimiquement pur, fut purifié par recristallisation et soumis à l'analyse.

Les rapports de $SO^4$ à Mg étaient, d'après deux analyses : 1 à 0,998, et 1 à 0,997 au lieu de 1,000. L'acide sulfurique fut trouvé exempt d'arsenic, de fer, d'acide nitrique et de métaux précipitables par l'acide sulfhydrique.

## VII. — Les valeurs $U\eta_k$.

A la fin de ce travail j'ai donné les valeurs calculées au moyen de la formule de Jahn

$$(U\eta_k = 1,0358 . x n_k . 10^{-2})$$

pour le produit de la mobilité du cation et de sa concentration.

Le pouvoir conducteur spécifique x est donné par l'équation $\Lambda = \frac{x}{\eta}$, où $\Lambda$ représente le pouvoir conducteur équivalent et $\eta$ la concentration équivalente, c'est-à-dire le nombre d'équivalents dans $1^{cm^3}$. Les valeurs de $\Lambda$ pour nos concentrations se déduiront, des chiffres trouvés par Fr. Kohlrausch, au moyen de la formule d'interpolation établie empiriquement par lui, $\Lambda = \alpha - \beta\sqrt[3]{n}$, où $\alpha$ et $\beta$ désignent deux constantes, dépendant de la nature de l'électrolyte et qui peuvent être trouvées, par le calcul, pour chaque électrolyte dès que l'on connait deux valeurs de pouvoir conducteur; $n$ signifie ici la normalité rapportée au litre; de sorte que $n = \frac{1}{v} = 1000\eta$.

Pour le sulfate de magnésium à 18°

$$\Lambda = 118,92 - 187,24\sqrt[3]{n}.$$

| Pour 1000 $\eta$. | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| 0,02 | 68,1 | » |
| 0,01 | 76,6 | 78,6 |
| 0,005 | 84,7 | 86,7 |
| 0,002 | 94,4 | 95,3 |
| 0,001 | 100,2 | » |

Pour l'acide sulfurique

$$\Lambda = 403,23 - 422,36\sqrt[3]{n}.$$

| Pour 1000 $\eta$. | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| 0,1 | 225 | 207 |
| 0,05 | 253 | 247,6 |
| 0,03 | 272 | » |
| 0,02 | 286 | 288,6 |
| 0,01 | 308 | 312,2 |
| 0,005 | 330 | 331,0 |
| 0,002 | 351 | 350,0 |
| 0,001 | 361 | » |

Les nombres manquants, dans la colonne des valeurs *calculées,* sont ceux qui avaient été employées au calcul de $\alpha$ et de $\beta$. La valeur de la formule d'interpolation ressort de la concordance des valeurs que j'ai calculées avec les valeurs que Kohlrausch a trouvées.

Dans les Tables que j'ai données, je n'ai naturellement considéré que des concentrations qui donnent des nombres de transport constants.

## VIII. — Conclusions.

1° Les nombres de transport trouvés à 18° pour le sulfate de magnésium montent rapidement à mesure que la dilution augmente. La valeur maxima, constante à partir de la solution nonantième normale, plaide en faveur d'une dissociation fort avancée, excluant la présence d'ions complexes quelconques.

Les expériences faites à 30° ne m'ont donné qu'un coefficient de température assez minime.

2° L'acide sulfurique me donne deux constantes :

0,824 pour les solutions..... $v = 8$ à 90
et 0,845 pour les solutions..... $v = 105$ et suiv.

Ce résultat surprenant tendrait à faire admettre une dissociation complète en trois ions dans les solutions qui donnent la deuxième constante. Les recherches de Smith sur la dissociation des acides organiques bibasiques semblent démontrer que le dédoublement en trois ions se produit seulement dans les solutions très diluées.

Par contre, les travaux de Meyer-Wildermann démontrent que le dédoublement de l'acide sulfurique en trois ions se produit déjà à partir de la solution 0,1 normale. De sorte qu'il me serait impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de donner l'explication de ce phénomène. Il est intéressant de voir aussi la concordance du nombre 0,824 observé sur une grande série de concentrations avec les valeurs maxima trouvées pour l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

Les nombres de transport trouvés à 30°C. restent également à peu près constants (0,814) pour un certain nombre de concentrations; c'est à peu de chose près le même que celui de l'acide chlorhydrique à 30°. Quand la dilution augmente, le nombre de transport arrive aussi à une deuxième constante.

Suivent deux Tables permettant la comparaison de mes chiffres avec ceux de Hittorf, de Bein et de Stark.

A. *Sulfate de magnésium.*

| A 18°. | | | A 30°. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Normalité. | N. de T. du Mg. | Expérimentateurs. | Normalité. | N. de T. du Mg. | Expérimentateurs. |
| $v =$ 0,3 | 0,238 | Hittorf | | | |
| 12,5 | 0,344 | » | | | |
| 15,0 | 0,369 | Huybrechts | $v =$ 15 | 0,376 | Huybrechts |
| 20 | 0,459 | Bein | | | |
| 30 | 0,376 | Huybrechts | 30 | 0,384 | » |
| 60 | 0,381 | » | 60 | 0,387 | » |
| 90 | 0,386 | » | 90 | 0,388 | » |
| 120 | 0,386 | » | | | |
| 150 | 0,387 | » | | | |

B. *Acide sulfurique.*

| A 18°. | | | A 30°. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Normalité. | N. de T. de H. | Expérimentateurs. | Normalité. | N. de T. de H. | Expérimentateurs. |
| $v$ = 0,025 | 0,600 | Hittorf | | | |
| 0,072 | 0,712 | » | | | |
| 0,25 | 0,786 | » | | | |
| 0,3—0,16 | 0,785 | Stark | | | |
| 0,5 | 0,800 | » | | | |
| 1,0 | 0,825 | » | | | |
| 1,15 | 0,823 | Hittorf | | | |
| 2,5 | 0,837 | Stark | | | |
| 5 | 0,794 | Hittorf | | | |
| 4 | 0,832 | Huybrechts | | | |
| 8 | 0,824 | » | | | |
| 10 | 0,855 | Stark | | | |
| 15 | 0,824 | Huybrechts | $v$ = 15 | 0,805 | Huybrechts |
| 16 | 0,865 | Stark | | | |
| 22 | 0,825 | Bein (à 10°) | | | |
| 22 | 0,800 | » (à 23°) | | | |
| 30 | 0,824 | Huybrechts | 30 | 0,812 | » |
| 60 | 0,824 | » | 60 | 0,814 | » |
| 90 | 0,824 | » | 85 | 0,816 | » |
| 95 | 0,827 | » | 100 | 0,830 | » |
| 105 | 0,843 | » | 105 | 0,839 | » |
| 120 | 0,845 | » | 120 | 0,838 | » |

Les valeurs trouvées par M. Tower représentent les nombres de transport de $SO^4$; en les soustrayant de l'unité (ce que j'ai fait ici), on obtient les nombres de transport de l'hydrogène.

| | N. de T. de H | | |
|---|---|---|---|
| Normalité. | à 8°. | à 20°. | à 32°. |
| $v$ = 1 | » | 0,8123 | » |
| 2 | » | 0,8131 | » |
| 5 | » | 0,8195 | » |
| 10 | 0,8356 | 0,8236 | 0,8083 |
| 20 | 0,8363 | 0,8209 | 0,8084 |
| 50 | 0,8319 | 0,8191 | 0,8088 |

TABLE I. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{18°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $MgSO^4$. Résultats. | Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 14,82 | 1,00289 | 0,40482 | 0,40486 | 0,40495 |
| | 2 | | | 0,40491 | | 0,40490 |
| | 3 | | | 0,40485 | | 0,40482 |
| II | 1 | 29,13 | 1,00084 | 0,20655 | 0,20654 | 0,20653 |
| | 2 | | | 0,20652 | | 0,20646 |
| | 3 | | | 0,20656 | | 0,20650 |
| III | 1 | 58,84 | 0,99976 | 0,10240 | 0,10235 | 0,10245 |
| | 2 | | | 0,10235 | | 0,10231 |
| | 3 | | | 0,10230 | | 0,10234 |
| IV | 1 | 88,27 | 0,99939 | 0,06825 | 0,06825 | 0,06825 |
| | 2 | | | 0,06822 | | 0,06830 |
| | 3 | | | 0,06828 | | 0,06832 |
| V | 1 | 118,93 | 0,99919 | 0,05068 | 0,05067 | 0,05066 |
| | 2 | | | 0,05066 | | 0,05071 |
| | 3 | | | 0,05068 | | 0,05068 |
| VI | 1 | 148,83 | 0,99912 | 0,04047 | 0,04049 | 0,04048 |
| | 2 | | | 0,04050 | | 0,04052 |
| | 3 | | | 0,04051 | | 0,04047 |

*du sulfate de magnésium à 18°.*

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 ($MgSO^4 + CdSO^4$). | | POIDS du liquide anodique. | NOMBRE DE TRANSPORT du Mg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Résultats. | Moyennes. | | Valeurs trouvées. | Moyennes. |
| 0,5469 | 0,45817<br>0,45812 | 0,45815 | 776,842 | 0,368 | |
| 0,5393 | 0,45763<br>0,45771 | 0,45767 | 772,480 | 0,369 | 0,369 |
| 0,2884 | 0,43296<br>0,43307 | 0,43301 | 774,239 | 0,370 | |
| 0,2818 | 0,23385<br>0,23387 | 0,23386 | 777,087 | 0,378 | |
| 0,2801 | 0,23366<br>0,23376 | 0,23371 | 778,421 | 0,374 | 0,376 |
| 0,3029 | 0,23595<br>0,23586 | 0,23590 | 777,807 | 0,376 | |
| 0,2528 | 0,12566<br>0,12653 | 0,12659 | 784,365 | 0,381 | |
| 0,2532 | 0,12682<br>0,12682 | 0,12682 | 777,883 | 0,382 | 0,381 |
| 0,2559 | 0,12711<br>0,12717 | 0,12714 | 776,563 | 0,380 | |
| 0,2111 | 0,08866<br>0,08862 | 0,08864 | 776,831 | 0,385 | |
| 0,2496 | 0,09234<br>0,09233 | 0,09233 | 776,430 | 0,387 | 0,386 |
| 0,2258 | 0,09004<br>0,09000 | 0,09002 | 777,235 | 0,387 | |
| 0,2214 | 0,07200<br>0,07202 | 0,07201 | 777,275 | 0,387 | |
| 0,2374 | 0,07364<br>0,07361 | 0,07362 | 775,725 | 0,386 | 0,386 |
| 0,2219 | 0,07209<br>0,07207 | 0,07208 | 777,885 | 0,386 | |
| 0,2090 | 0,06067<br>0,06071 | 0,06069 | 775,975 | 0,386 | |
| 0,2372 | 0,06339<br>0,06334 | 0,06336 | 777,600 | 0,386 | 0,387 |
| 0,2321 | 0,06282<br>0,06286 | 0,06284 | 777,728 | 0,388 | |

TABLE II. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{18°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $MgSO^4$. Résultats. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $MgSO^4$. Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | 0,40454 | | 0,40450 |
| I | 2 | 14,84 | 1,00281 | 0,40453 | 0,40460 | 0,40467 |
| | 3 | | | 0,40473 | | 0,40456 |
| | 1 | | | 0,20184 | | 0,20185 |
| II | 2 | 29,81 | 1,00076 | 0,20182 | 0,20184 | 0,20182 |
| | 3 | | | 0,20187 | | 0,20182 |
| | 1 | | | 0,10037 | | 0,10040 |
| III | 2 | 60,01 | 0,99975 | 0,10033 | 0,10036 | 0,10041 |
| | 3 | | | 0,10040 | | 0,10036 |
| | 1 | | | 0,06857 | | 0,06862 |
| IV | 2 | 87,85 | 0,99941 | 0,06855 | 0,06858 | 0,06862 |
| | 3 | | | 0,06862 | | 0,06856 |

*du sulfate de magnésium à 30°.*

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 ($MgSO^4 + CdSO^4$). Résultats. | Moyennes. | POIDS du liquide anodique. | NOMBRE DE TRANSPORT du Mg. Valeurs trouvées. | Moyennes. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,7895 | 0,48118<br>0,48075 | 0,48096 | 776,537 | 0,378 | |
| 0,3531 | 0,43897<br>0,43885 | 0,43891 | 775,260 | 0,375 | 0,376 |
| 0,6464 | 0,46739<br>0,46745 | 0,46742 | 774,817 | 0,375 | |
| 0,4530 | 0,24561<br>0,24556 | 0,24558 | 777,430 | 0,383 | |
| 0,3479 | 0,23540<br>0,23540 | 0,23540 | 778,414 | 0,382 | 0,384 |
| 0,3364 | 0,23438<br>0,23437 | 0,23437 | 774,215 | 0,386 | |
| 0,3110 | 0,13054<br>0,13051 | 0,13052 | 772,269 | 0,387 | |
| 0,3564 | 0,13478<br>0,13478 | 0,13478 | 775,140 | 0,388 | 0,387 |
| 0,3071 | 0,13006<br>0,13009 | 0,13007 | 774,700 | 0,386 | |
| 0,3357 | 0,10103<br>0,10106 | 0,10105 | 774,348 | 0,387 | |
| 0,3297 | 0,10055<br>0,10055 | 0,10055 | 772,181 | 0,388 | 0,388 |
| 0,3119 | 0,09871<br>0,09876 | 0,09873 | 774,093 | 0,388 | |

TABLE III. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{18°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Résultats. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 4,010 | 1,00682 | 1,19189 | 1,19155 | 1,19173 |
| | 2 | | | 1,19124 | | 1,19167 |
| | 3 | | | 1,19151 | | 1,19100 |
| II | 1<br>2 | 8,102 | 1,00293 | 0,60352<br>0,60358<br>0,60352 | 0,60354 | 0,60296<br>0,60341 |
| III | 1<br>2 | 15,03 | 1,00105 | 0,32588<br>0,32587<br>0,32586 | 0,32587 | 0,32581<br>0,32603 |
| | 3 | 15,99 | 1,00092 | 0,30646<br>0,30649<br>0,30648 | 0,30648 | 0,30661 |
| IV | 1 | 30,12 | 0,99992 | 0,16280 | 0,16281 | 0,16278 |
| | 2 | | | 0,16282 | | 0,16294 |
| | 3 | | | 0,16280 | | 0,16274 |
| V | 1 | 61,70 | 0,99929 | 0,07953 | 0,07954 | 0,07952 |
| | 2 | | | 0,07954 | | 0,07957 |
| | 3 | | | 0,07954 | | 0,07957 |

*l'acide sulfurique à 18°.*

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 $H^2SO^4$. | | POIDS du liquide anodique | NOMBRE DE TRANSPORT de l'hydrogène. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Résultats. | Moyennes. | | Valeurs trouvées. | Moyennes. |
| 0,8980 | 1,14730<br>1,14670 | 1,14700 | 777,080 | 0,834 | |
| 1,1371 | 1,13519<br>1,13507 | 1,13513 | 776,405 | 0,833 | 0,832 |
| 1,1724 | 1,13352<br>1,13414 | 1,13383 | 778,795 | 0,829 | |
| 0,8136 | 0,56390<br>0,56410 | 0,56400 | 777,525 | 0,824 | 0,824 |
| 0,8910 | 0,56020<br>0,56031 | 0,56025 | 776,395 | 0,823 | |
| 0,6501 | 0,29420<br>0,29415 | 0,29417 | 775,075 | 0,828 | |
| 0,6592 | 0,29384<br>0,29385 | 0,29385 | 773,045 | 0,823 | 0,824 |
| 0,5304 | 0,28087<br>0,28099 | 0,28093 | 777,309 | 0,820 | |
| 0,6617 | 0,13053<br>0,13051 | 0,13052 | 768,462 | 0,824 | |
| 0,5079 | 0,13816<br>0,13821 | 0,13819 | 771,294 | 0,821 | 0,824 |
| 0,4526 | 0,14076<br>0,14080 | 0,14078 | 773,464 | 0,829 | |
| 0,4026 | 0,06008<br>0,06008 | 0,06008 | 776,923 | 0,825 | |
| 0,4714 | 0,05678<br>0,05677 | 0,05678 | 777,470 | 0,825 | 0,824 |
| 0,4063 | 0,05995<br>0,05993 | 0,05994 | 776,040 | 0,823 | |

TABLE III. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{18°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Résultats. | Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| VI | 1 | 90,94 | 0,99915 | 0,05398 | 0,05397 | 0,05396 |
| | 2 | | | 0,05397 | | 0,05396 |
| | 3 | | | 0,05396 | | 0,05397 |
| VII | 1 | 96,12 | 0,99911 | 0,05107 | 0,05106 | 0,05107 |
| | 2 | | | 0,05105 | | 0,05106 |
| | 3 | | | 0,05107 | | 0,05107 |
| VIII | 1 | 107,50 | 0,99908 | 0,04569 | 0,04566 | 0,04564 |
| | 2 | | | 0,04565 | | 0,04566 |
| | 3 | | | 0,04565 | | 0,04563 |
| IX | 1 | 126,10 | 0,99903 | 0,03893 | 0,03893 | 0,03889 |
| | 2 | | | 0,03892 | | 0,03893 |
| | 3 | | | 0,03893 | | 0,03894 |

*: l'acide sulfurique à* 18° (*suite*).

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 $H^2SO^4$. Résultats. | Moyennes. | POIDS du liquide anodique. | NOMBRE DE TRANSPORT de l'hydrogène. Valeurs trouvées. | Moyennes. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,3545 | 0,03683<br>0,03685 | 0,03684 | 774,673 | 0,823 | |
| 0,3081 | 0,03907<br>0,03909 | 0,03908 | 775,086 | 0,824 | 0,824 |
| 0,2486 | 0,04196<br>0,04196 | 0,04196 | 775,375 | 0,824 | |
| 0,1763 | 0,04252<br>0,04254 | 0,04253 | 775,642 | 0,826 | |
| 0,1650 | 0,04306<br>0,04304 | 0,04305 | 775,144 | 0,828 | 0,827 |
| 0,1794 | 0,04235<br>0,04238 | 0,04237 | 774,935 | 0,826 | |
| 0,1128 | 0,04005<br>0,04006 | 0,04006 | 773,950 | 0,845 | |
| 0,1274 | 0,03936<br>0,03935 | 0,03935 | 773,861 | 0,843 | 0,843 |
| 0,1323 | 0,03914<br>0,03914 | 0,03914 | 774,560 | 0,840 | |
| 0,1471 | 0,03159<br>0,03162 | 0,03161 | 773,830 | 0,847 | |
| 0,1100 | 0,03349<br>0,03352 | 0,03350 | 774,750 | 0,840 | 0,845 |
| 0,1074 | 0,03358<br>0,03358 | 0,03358 | 773,967 | 0,848 | |

TABLE IV. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{30°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Résultats. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 16,20 | 0,99783 | 0,30648 | 0,30648 | 0,30652 |
| | 2 | | | 0,30646 | | 0,30634 |
| | 3 | | | 0,30649 | | 0,30655 |
| II | 1 | 28,46 | 0,99689 | 0,17284 | 0,17285 | 0,17288 |
| | 2 | | | 0,17284 | | 0,17288 |
| | 3 | | | 0,17287 | | 0,17284 |
| III | 1 | 61,89 | 0,99626 | 0,07953<br>0,07954<br>0,07954 | 0,07954 | 0,07960 |
| | 2 | 58,53 | 0,99630 | 0,08411<br>0,08406<br>0,08410 | 0,08409 | 0,08409 |
| | 3 | | | | | 0,08411 |
| IV | 1 | 83,43 | 0,99609 | 0,05900 | 0,05901 | 0,05899 |
| | 2 | | | 0,05900 | | 0,05899 |
| | 3 | | | 0,05903 | | 0,05902 |

*l'acide sulfurique à* 30°.

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 $H^2SO^4$. | | POIDS du liquide anodique. | NOMBRE DE TRANSPORT de l'hydrogène. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Résultats. | Moyennes. | | Valeurs trouvées. | Moyennes. |
| 0,4174 | 0,28643<br>0,28652 | 0,28647 | 767,040 | 0,805 | |
| 0,6368 | 0,27599<br>0,27605 | 0,27602 | 771,550 | 0,809 | 0,805 |
| 0,5327 | 0,28127<br>0,28134 | 0,28130 | 773,371 | 0,801 | |
| 0,3433 | 0,15638<br>0,15653 | 0,15645 | 774,927 | 0,813 | |
| 0,4101 | 0,15334<br>0,15324 | 0,15329 | 775,040 | 0,811 | 0,812 |
| 0,5040 | 0,14879<br>0,14878 | 0,14878 | 775,315 | 0,813 | |
| 0,3272 | 0,06381<br>0,06381 | 0,06381 | 772,047 | 0,816 | |
| 0,4666 | 0,06181<br>0,06185 | 0,06183 | 774,155 | 0,812 | 0,814 |
| 0,3338 | 0,06810<br>0,06809 | 0,06810 | 773,337 | 0,814 | |
| 0,2653 | 0,04630<br>0,04631 | 0,04631 | 773,545 | 0,815 | |
| 0,2712 | 0,04600<br>0,04601 | 0,04600 | 773,335 | 0,816 | 0,816 |
| 0,2487 | 0,04709<br>0,04709 | 0,04709 | 774,190 | 0,816 | |

TABLE IV. — *Nombre de transport*

| NUMÉRO de la solution. | NUMÉRO de l'expérience. | VOLUME de la solution qui renferme un équivalent-gramme. | DENSITÉ de la solution $\frac{30°}{4°}$. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Résultats. | ANALYSE de la solution primitive p. 100 $H^2SO^4$. Moyennes. | ANALYSE de la couche neutre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| V | 1 | 103,31 | 0,99602 | 0,04760 | 0,04761 | 0,04757 |
| | 2 | | | 0,04761 | | 0,04759 |
| | 3 | | | 0,04761 | | 0,04758 |
| VI | 1 | 107,83 | 0,99600 | 0,04569<br>0,04565<br>0,04565 | 0,04566 | 0,04560 |
| VII | 1 | 123,72 | 0,99595 | 0,03982 | 0,03980 | 0,03982 |
| | 2 | | | 0,03981 | | 0,03981 |
| | 3 | | | 0,03979 | | 0,03978 |

TABLE V. — *Sulfate de magnésium.*

| $v$. | $\frac{1}{v} = 1000\,\eta$. | $\eta$. | Λ. | $\varkappa$. | $n_k$. | $U\eta_k$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 88,27 | 0,011329 | $1,1329 . 10^{-5}$ | 76,87 | $0,87085 . 10^{-3}$ | 0,386 | $0,3482 . 10^{-5}$ |
| 118,93 | 0,0084083 | $0,84083 . 10^{-5}$ | 80,85 | $0,67981 . 10^{-3}$ | 0,386 | $0,2817 . 10^{-5}$ |
| 148,83 | 0,0067191 | $0,67191 . 10^{-5}$ | 83,59 | $0,56160 . 10^{-3}$ | 0,387 | $0,2246 . 10^{-5}$ |

*de l'acide sulfurique à* 30° (*suite*).

| QUANTITÉ d'argent déposée dans le voltamètre. | ANALYSE du liquide anodique p. 100 $H^2SO^4$. | | POIDS du liquide anodique. | NOMBRE DE TRANSPORT de l'hydrogène. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Résultats. | Moyennes. | | Valeurs trouvées. | Moyennes. |
| 0,1175 | 0,04189<br>0,04188 | 0,04188 | 772,060 | 0,828 | |
| 0,1231 | 0,04158<br>0,04158 | 0,04158 | 772,615 | 0,831 | 0,830 |
| 0,1210 | 0,04169<br>0,04170 | 0,04169 | 772,345 | 0,831 | |
| 0,1283 | 0,03931<br>0,03933 | 0,03932 | 772,760 | 0,839 | 0,839 |
| 0,1647 | 0,03163<br>0,03166 | 0,03165 | 772,810 | 0,842 | |
| 0,1917 | 0,03034<br>0,03038 | 0,03036 | 772,375 | 0,837 | 0,838 |
| 0,1603 | 0,03190<br>0,03190 | 0,03190 | 772,605 | 0,837 | |

Table VI. — *Acide sulfurique.*

| $v$. | $\frac{1}{v} = 1000\eta$. | $\eta$. | $\Lambda$. | $\varkappa$. | $n_k$. | $U\eta_k$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8,102 | 0,12343 | 0,12343 .$10^{-3}$ | 192,94 | 0,023814 | 0,824 | 2,0325 .$10^{-4}$ |
| 15,03 | 0,066534 | 0,066534.$10^{-3}$ | 232,08 | 0,015441 | 0,824 | 1,3179 .$10^{-4}$ |
| 30,12 | 0,033200 | 0,033200.$10^{-3}$ | 267,48 | 0,88805.$10^{-2}$ | 0,824 | 0,75794.$10^{-4}$ |
| 61,70 | 0,016207 | 0,016207.$10^{-3}$ | 296,34 | 0,48029.$10^{-2}$ | 0,824 | 0,40993.$10^{-4}$ |
| 90,94 | 0,010996 | 0,010996.$10^{-3}$ | 309,31 | 0,34013.$10^{-2}$ | 0,824 | 0,29030.$10^{-4}$ |

## BIBLIOGRAPHIE.

1. KOHLRAUSCH : *Die unabhängige Wanderung der Jonen* (*Göttinger Nachrichten,* 1876, p. 213).
— *Leitvermögen verdünnter Lösungen* (*Wied. Ann.,* t. XXVI, 1885, p. 161).
— *Jonenbeweglichkeit* (*Wied. Ann.,* t. L, 1893, p. 385).
— *Jonenbeweglichkeit* (*Wied. Ann.,* t. LXVI, 1898, p. 4).
2. ARRHENIUS : *Dissociation* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. I, 1887, p. 631).
— *Isohydrische Lösungen* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. II, 1888, p. 284).
— *Gefrierpunktserniedrigung* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. II, 1888, p. 491).
— *Dissociationsgrad* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XXXVI, 1901, p. 28).
3. OSTWALD : *Verdünnungsgesetz* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. II, 1888, p. 36).
— *Dissociation* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. II, 1888, p. 270).
— *Wanderungsgeschwindigkeit* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. II, 1888, p. 840).
4. GROTRIAN : *Leitvermögen* Cd *und* Hg *Salzen* (*Wied. Ann.,* t. XVIII, 1883, p. 177).
5. WERSHOFEN : *Leitvermögen* Cd *Salze* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. V, 1890, p. 481).
6. RUDOLPHI : *Leitvermögen* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XVII, 1895, p. 385).
7. HOFMEISTER : *Stromleitung in Salzgemischen* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XXVII, 1898, p. 344).
8. H. JAHN : *Absolute Jonenconcentration* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XXVII, 1898, p. 355).
— *Dissociationsgrad* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XXXIII, 1900, p. 545; t. XXXV, 1900, et t. XXXVII, 1901, p. 490).
— *Wanderungsgeschwindigkeit* (*Zeitschr. f. phys. Chem.,* t. XXXVII, 1901, p. 673).
9. HITTORF : *Ueber die Wanderung der Jonen* (*Pogg. Ann.,* t. LXXXIX, 1853, p. 177; t. XCVIII, 1, 1856; t. CIII, 1, 1858; t. CVI, 1859, p. 338.
— *Ostwalds Klassiker,* n° 21 et 23, Leipzig, 1891.
10. W. BEIN : *Ueberführungszahlen* (*Wied. Ann.,* t. XLVI, 1892, p. 29. *Zeitsch. f. phys. Chem.,* t. XXVII, 1898, p. 1; t. XXVIII, 1899, p. 433).

11. Gordon : *Ueberführungszahlen von* Cd *Salzen* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXIII, 1897, p. 469).
12. Jones : *Gefrierpunktserniedrigung* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XI, 1893, p. 111).
13. Meyer-Wildermann : *Gefrierpunktserniedrigung* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XV, 1894, p. 337).
14. Kümmel : *Ueberführungszahlen von* Cd *und* Zn *Salzen* (*Wied. Ann.*, t. LXIV, 1898, p. 655).
15. Hoppgartner : *U. Z. von Salzgemischen* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXV, 1898, p. 115).
16. Smith : *Stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXV, 1898, p. 144 et 193).
17. Stark : *U. Z. der* $SO^2H^4$ (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXIX, 1899, p. 385).
18. Redlich : *Diss. Berlin*, 1899.
19. Bogdan : *Diss. Berlin*, 1901.
20. Bukschnewski : *Diss. Berlin*, 1901.
21. Goldlust : *Diss. Berlin*, 1902.
22. Berliner : *Diss. Berlin*, 1902.
23. Eisenstein : *Diss. Berlin*, 1902.
24. Kahlenberg : *Journ. of physic. Chemistry*, t. V, 1901, p. 339.

## SUR L'EXISTENCE DU POTASSAMMONIUM ET DU SODAMMONIUM;

Par M. A. JOANNIS.

MM. Otto Ruff et Émile Geisel ont publié (¹) sur la nature des métaux ammoniums un travail qui comprend deux parties : une critique des conclusions que j'ai tirées de mes expériences sur le même sujet et une partie expérimentale où se trouvent décrites des expériences exécutées dans le dessein d'appuyer leur opinion.

(¹) *Berichte der deutschen Chemischen Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 828.

Je répondrai tout d'abord à leurs critiques, je discuterai ensuite leurs expériences.

I.

D'après MM. Otto Ruff et Geisel, les matières solides d'aspect métallique et de couleur mordorée, que j'ai décrites sous le nom de *potassammonium* et de *sodammonium,* ne seraient pas des substances chimiquement définies; elles seraient constituées par du potassium ou du sodium recouverts d'une solution saturée de ces métaux alcalins dans l'ammoniac; cette solution, de couleur mordorée, recouvrirait entièrement ces métaux par suite d'une adhésion exceptionnelle.

Cette explication, ou plutôt cette hypothèse, n'expliquerait pas les faits suivants : chaque fois que l'on évapore une solution étendue de sodammonium ou de potassammonium dans l'ammoniac liquéfié et que l'on arrive au moment où l'on constate qu'il n'y a plus trace de liquide ([1]), on trouve toujours que le liquide restant a pour composition $AzH^3K$ ou $AzH^3Na$; cependant, dans ces diverses expériences, pour un même poids, et, par conséquent, pour un même volume des métaux alcalins, leurs surfaces, après l'expérience, sont très différentes suivant la façon dont on a conduit l'évaporation. Il faudrait, par suite, que les épaisseurs de liquide qui adhèrent aux métaux alcalins, par suite de cette force spéciale, soient chaque fois différentes et correspondent, chaque fois, à ce qu'exige la formule trouvée $AzH^3K$ ou $AzH^3Na$. Il faudrait, de plus, qu'il en soit de même, non seulement dans toutes les expériences faites avec le sodium et le

([1]) On fait cette constatation à l'aide du procédé que j'ai indiqué (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. VII, p. 26) et qui, depuis, a été constamment employé par tous les chimistes qui ont étudié ces combinaisons.

potassium, mais aussi dans les expériences faites par M. Moissan et par M. Rengade avec d'autres métaux alcalins : lithium, rubidium, cæsium, etc.

Les mesures thermochimiques que j'ai effectuées montrent qu'il y a dégagement de chaleur, quand on fait réagir du potassium ou du sodium sur l'ammoniac. Ce fait ne s'expliquerait pas dans l'hypothèse d'une dissolution de ces métaux ; il concorde bien, au contraire, avec le fait de la combinaison. Comme, d'autre part, cette quantité de chaleur est faible, cela explique pourquoi les métaux-ammoniums se comportent le plus souvent comme les métaux alcalins eux-mêmes. Cependant, et contrairement à l'assertion de MM. Ruff et Geisel, ces combinaisons présentent parfois certaines réactions particulières, comme l'action de l'oxyde azoteux (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8$^e$ série, t. VI, p. 80), celles du chlorure de méthyle (Chablay, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1262) et du chlorure d'éthylidène (*Comptes rendus*, t. CXLII, p. 93), etc.

L'hypothèse de MM. Ruff et Geisel explique l'égalité que j'ai constatée entre la tension de vapeur de la solution saturée et la tension de dissociation de la masse solide. Cela est vrai, mais il est une autre explication donnée autrefois par M. Moutier (*Comptes rendus*, t. CX, p. 518) et qui montre que cette égalité de tension n'est nullement contraire à l'explication que j'ai donnée de ces phénomènes.

Une difficulté se présente lorsqu'on admet que le sodammonium est une dissolution de sodium dans l'ammoniac : le sodium est blanc, d'un blanc très légèrement jaunâtre, comme l'argent ; les sels de sodium sont blancs aussi et le sodammonium est d'un rouge intense. Pour écarter cette difficulté, MM. Otto Ruff et Giesel reprennent l'hypothèse de Seeley : le sodium nous paraît blanc, mais il serait rouge en réalité et cette couleur n'apparaî-

trait que lorsqu'on le dissout. Comme on le voit, c'est une nouvelle hypothèse faite pour expliquer une nouvelle propriété des ammoniums alcalins.

## II.

Les expériences faites par les savants allemands ont pour objet : 1° de démontrer leur hypothèse, c'est-à-dire d'établir que les métaux-ammoniums sont des métaux alcalins recouverts d'une solution de ces mêmes métaux dans l'ammoniac; 2° de déterminer la solubilité des métaux alcalins dans l'ammoniac; 3° de rechercher si les métaux-ammoniums ne sont pas constitués par un mélange d'amidure et d'hydrure de sodium ou de potassium.

1° Pour essayer de démontrer leur hypothèse, MM. Otto Ruff et Geisel ont employé deux procédés : la centrifugation et la compression.

*Centrifugation.* — A l'aide d'une centrifugeuse tournant à 1200 tours par minute, ces savants ont tenté d'expulser le liquide adhérent, d'après eux, à la surface du soi-disant sodium. Le tube où se trouvait le métal-ammonium était refroidi à — 80° et centrifugé pendant quelques minutes. Cette expérience ne réussit qu'avec le sodium.

Voici les résultats de la première expérience citée par les auteurs ([1]) : le mélange employé contenait $0^g,5342$ de sodium pour $0^g,5242$ d'ammoniac, soit $1^{mol},33$ d'ammoniac pour $1^{at}$ de sodium. Ce mélange devait être constitué, si l'hypothèse de ces savants était exacte, de $0^g,3889$ de sodium métallique, recouvert d'un liquide de composition $Na + 4,88\,AzH^3$ pesant $0^g,6695$ ($Na = 0^g,1453$ ; $AzH^3 = 0^g,5242$). D'après mes expériences, il devrait se composer au contraire de $0^g,8506$ de sodammonium solide

[1]) La deuxième expérience, toute semblable, conduirait aux mêmes conclusions.

$AzH^3Na$ et de $0^g,2078$ d'une solution saturée de sodammonium dans l'ammoniac (renfermant $0^g,0451$ de sodium et $0^g,1627$ d'ammoniac correspondant à $Na + 4,88\,AzH^3$) (¹). Or, par la centrifugation, MM. Ruff et Geisel ont obtenu un corps solide pesant $0^g,8024$ et un liquide projeté pesant $0^g,2529$ et contenant Na $0^g,0520$ et $AzH^3$ $0^g,2009$, soit $5^{mol},23$ d'ammoniac pour $1^{at}$ de sodium.

En considérant cette expérience telle quelle, on voit combien les résultats qu'elle fournit se rapprochent de ceux que ma théorie prévoit, tandis qu'ils sont très éloignés de ceux qu'exige l'hypothèse contraire, et le léger écart trouvé s'explique très facilement par le fait suivant : dans un tube que l'on centrifuge, la pression du gaz ammoniac qui s'y trouve contenu n'est pas uniforme; elle est un peu plus grande dans la partie du tube la plus éloignée de l'axe de rotation, de sorte que le sodammonium situé moins loin du centre doit se dissocier lentement, le liquide projeté s'enrichissant en ammoniac; c'est en effet ce que l'on remarque dans l'expérience qui vient d'être résumée : le sodammonium a perdu un peu d'ammoniac et le liquide n'est plus saturé, il contient un peu d'ammoniac en excès.

Mais MM. Otto Ruff et Geisel ne voient pas dans cette expérience une confirmation de mes idées, par suite de l'interprétation suivante : ils admettent que le solide qu'ils obtiennent est du sodium encore recouvert de la solution que la centrifugation a été impuissante à enlever, par suite d'une adhésion extraordinaire du liquide sur le sodium. C'est donc encore à une hypothèse qu'ils ont recours, celle d'une adhésion exceptionnelle, pour expli-

(¹) J'ai calculé ces nombres d'après la solubilité du sodammonium à basse température que j'avais déterminée autrefois. Si l'on adoptait la valeur un peu différente trouvée par MM. Ruff et Geisel, ces nombres deviendraient 0,8566 (au lieu de 0,8506) et 0,2018 (au lieu de 0,2078), mais la conclusion serait la même.

quer ce fait qui ne s'accorde pas, non plus, avec leur théorie.

L'adhésion exceptionnelle dont parlent ces savants paraîtra encore plus exceptionnelle si l'on considère ce qui suit : d'après eux, la masse qui reste après la centrifugation pèse $0^g,8024$ et contient d'après leur analyse $0^g,4809$ de sodium et $0^g,3215$ d'ammoniac; elle devrait se composer, d'après leur hypothèse, de $0^g,3918$ de sodium solide recouvert de $0^g,4106$ de solution de sodium dans l'ammoniac (1). Or, il est facile de calculer les volumes de ces deux masses : le volume du sodium solide est de $0^{cm^3},404$ et le volume de la solution est de $0^{cm^3},77$, en admettant pour sa densité le nombre 0,527 que j'ai déterminé récemment. Il me semble tout à fait impossible d'admettre qu'un solide cristallisé, en cristaux qui ne sont nullement microscopiques, puisse rester imprégné, à la suite d'une centrifugation à 1200 tours par minute, d'un volume de liquide presque double du sien.

*Expériences de compression.* — Les métaux-ammoniums étaient renfermés dans un morceau de drap et comprimés; après la compression, on retrouvait, à l'intérieur du drap, le métal alcalin à peine teinté de rouge. Des expériences de ce genre ne sont nullement probantes; les métaux-ammoniums sont beaucoup trop altérables par la plus légère élévation de température pour qu'on puisse les comprimer ainsi. En effet, sous l'influence de la chaleur dégagée par la compression, la combinaison est détruite et de l'ammoniac va se liquéfier dans la partie la plus froide de l'appareil; un liquide provenant de sa condensation et contenant en dissolution plus ou moins de métal alcalin s'écoule à travers le tissu dans lequel la matière a été renfermée pour être comprimée. Ce qui

(1) Avec le coefficient de solubilité déterminé par ces savants, ces nombres deviendraient respectivement 0,3972 et 0,4051.

montre bien que cette influence de la chaleur dégagée intervient, c'est que, pour le sodium, les auteurs, au lieu d'obtenir une solution saturée, comme ils le devraient d'après leur théorie, obtiennent une solution contenant presque moitié moins de sodium. Pour le lithium, l'écart est de même sens, mais beaucoup plus faible, presque négligeable; pour le potassium, il est de sens contraire. Ces différences s'expliquent par la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux-ammoniums se décomposent et par la rapidité plus ou moins grande avec laquelle l'ammoniac réattaque le métal, lorsque celui-ci revient à la température ambiante, après la compression.

Indépendamment de l'explication précédente, il faut en outre remarquer une cause d'erreur qui peut se produire dans ces expériences : supposons que l'on ait dans un tube une masse solide, sans trace de liquide, ayant la composition $AzH^3Na$. Si l'on vient à l'échauffer, d'une façon quelconque, compression ou contact d'un corps plus chaud, elle se dissocie en Na et $AzH^3$; si l'on revient ensuite à la température primitive, l'ammoniac réagit de nouveau, plus rapidement sur le sodammonium restant que sur le sodium mis en liberté, et donne une solution saturée de sodammonium qui baigne le sodium recouvert d'une couche solide de sodammonium; de sorte que, par le refroidissement, on ne revient pas exactement à l'état primitif.

Par une expérience, faite à dessein, je me suis assuré que le sodium pouvait facilement subsister pendant un assez long temps, en présence d'une solution saturée de sodammonium, sans se transformer, autrement que superficiellement, en sodammonium. Voici cette expérience : $2^g,0418$ de sodium ont été enfermés dans un tube avec un poids de $1^g,2352$ d'ammoniac. En tenant compte de la capacité du tube et de la tension de dissociation du sodammonium à 0°, il fallait retrancher de ce nombre

$0^g,0564$ d'ammoniac existant à l'état de gaz; il restait donc $1,1788$, soit $69,34$ millimolécules d'ammoniac pour $88,77$ milliatomes de sodium. Ce métal avait été mis au fond du tube, avec les précautions que j'emploie toujours et qui ont été décrites dans un autre Mémoire; il se trouvait sous forme d'un gros globule de plus de $2^{cm^3}$; au contact de ce sodium, j'ai liquéfié de l'ammoniac en refroidissant le tube vers $-35^\circ$; j'ai fermé le tube à la lampe, puis je l'ai placé aussitôt dans de la glace fondante; après peu de temps, le liquide a présenté la couleur mordorée de la solution saturée de sodammonium; de temps à autre, je regardais s'il restait encore du liquide; j'en ai trouvé encore après une centaine d'heures; j'ai alors mis fin à l'expérience. J'ai décanté la dissolution de sodammonium dans une autre partie du tube et j'ai ouvert celui-ci pour faire partir l'ammoniac. J'ai trouvé alors, dans la première partie de l'appareil, le gros globule de sodium, un peu diminué et recouvert de quelques cristaux de sodium, provenant de la dissociation du sodammonium qui le recouvrait. J'ai fait tomber rapidement ce globule dans un vase taré, que j'ai bouché aussitôt et dont j'ai trouvé le poids égal à $1^g,7275$. Le sodium disparu ($2^g,0418 - 1^g,7275$ soit $0^g,3143$ ou $13,6$ milliatomes) avait donné avec l'ammoniac disponible ($69,34$ millimolécules) une solution saturée de sodammonium; le rapport $\frac{69,34}{13,6}$ est égal à $5,1$ au lieu de $5,17$ trouvé autrefois; l'accord est aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer de ce genre d'expériences; si le nombre est un peu plus faible, cela tient à ce qu'il s'est formé un peu de sodammonium solide, qui a grimpé sur les parois; mais le faible écart des deux nombres cités plus haut montre qu'il était en petite quantité.

Il peut donc arriver, quand on opère autrement qu'il ne faut, qu'on obtienne à la fois du sodium libre, recou-

vert d'une couche solide de sodammonium et une dissolution saturée de sodammonium. Cela pourra se produire chaque fois qu'ayant une matière de composition voisine de $AzH^3Na$, on la décomposera, soit en l'échauffant, soit en la comprimant, ce qui revient au même; cela se produira d'autant mieux qu'on agglomérera davantage le sodium solide en une masse plus compacte, en la comprimant avec une spatule ou une baguette de verre, comme l'ont remarqué MM. Ruff et Geisel.

On obtient, au contraire, le métal-ammonium, pur, sans excès de métal alcalin, ni de solution saturée, si l'on opère comme je l'ai toujours fait, en partant d'une solution étendue que l'on concentre jusqu'à ce qu'elle devienne saturée; à partir de ce moment, si l'on continue à enlever de l'ammoniac, il arrive un moment, où l'on a le métal-ammonium, sans excès de solution saturée, ce que l'on reconnaît par la méthode que j'ai indiquée et qui a réussi non seulement entre mes mains, avec le potassium et le sodium, métaux pour lesquels je l'ai imaginée, mais qui a réussi aussi entre les mains des autres expérimentateurs qui ont étudié les métaux alcalino-terreux et les autres métaux alcalins.

2° Dans la seconde partie de leurs recherches expérimentales, MM. Ruff et Geisel ont déterminé, par une autre méthode que celle que j'avais employée, la solubilité des ammoniums alcalins dans l'ammoniac; ils trouvent des proportions toujours un peu trop grandes d'ammoniac (4,74 par exemple au lieu de 4,31 pour le potassium et 5,87 au lieu de 5,17 pour le sodium; pour le lithium, ils trouvent aussi un nombre plus élevé que celui de M. Moissan, 3,93 au lieu de 3,0). J'attribue ces différences à ce que MM. Ruff et Geisel filtrent leur solution saturée sur du coton. Ce corps agit vraisemblablement en détruisant partiellement les métaux-ammoniums dont la décomposition spontanée est lente d'ordinaire, mais se trouve très

souvent accélérée par la présence de certains corps [1]. Dans les expériences telles que je les faisais, les solutions des métaux-ammoniums ne contenaient pas d'excès de métal, car elles provenaient de l'évaporation de solutions étendues et, d'autre part, la mesure de la pression de la solution me donnait la certitude que la saturation était atteinte.

3° La troisième partie des recherches expérimentales de MM. Ruff et Geisel surprend un peu, quand on vient de lire la première. Puisque ces savants pensent avoir démontré, dans la première partie de leur Mémoire, que le soi-disant sodammonium est du sodium recouvert d'une solution ammoniacale de sodium, on se demande pourquoi ils démontrent, dans la troisième partie, que le sodammonium n'est pas un mélange d'amidure et d'hydrure de sodium; je suis bien d'accord avec eux sur ce point. Ces deux corps étant d'ailleurs incolores, il eût été bien invraisemblable que leur mélange possédât la couleur mordorée que l'on observe avec le sodammonium.

En résumé, pour les diverses raisons que j'ai exposées plus haut, je crois que l'on peut affirmer que les corps que j'ai étudiés sont bien des combinaisons d'ammoniac et de sodium, correspondant au type de l'ammonium $(AzH^4)^2$, mais en dérivant par une substitution de métal alcalin à l'hydrogène.

---

(1) MM. Ruff et Geisel indiquent en particulier l'action des catalyseurs.

# STÉRÉOISOMÉRIE DANS LE GROUPE DES ACIDES NON SATURÉS αβ-ACYCLIQUES;

PAR MM. E. BLAISE ET P. BAGARD.

L'étude de la stéréoisomérie des acides éthyléniques αβ-acycliques est jusqu'ici fort peu développée; on ne connaît, en effet, que deux isomères instables : l'acide isocrotonique ([1]) et l'acide angélique ([2]). Le premier s'obtient, mélangé avec son isomère, par hydrogénation de l'acide β-chloroisocrotonique, et le second, qui n'a jamais été préparé synthétiquement, se retire de l'essence de camomille romaine. Le peu de développement de nos connaissances sur ce sujet tient à l'absence d'une méthode générale de préparation des isomères instables.

Nous avons montré antérieurement que l'action de la chaleur sur les acides-alcools à fonction alcool secondaire constitue une méthode de préparation des aldéhydes, et nous avons ainsi été conduits à étudier la même réaction dans le cas où la fonction alcool est tertiaire. Cette étude nous a précisément fourni une méthode générale de préparation des stéréoisomères instables des acides non saturés acycliques.

D'une manière générale, la décomposition des α-oxyacides tertiaires par action de la chaleur ne donne pas, comme on pouvait s'y attendre, des cétones, mais des acides non saturés, par élimination d'une molécule d'eau. La cétone se forme en petite quantité, et avec un rende-

([1]) GEUTHER, *Zeitschr. org. Ch.*, 1871, p. 242. — WISLICENUS, *C. Blatt.*, t. II, 1897, p. 242.

([2]) KŒBIG, *Lieb. Annal.*, t. CXCV, 1879, p. 95. — BLAISE, *Bull. Soc. ch.*, t. XXIX, 1903, p. 327.

ment qui décroît très rapidement à mesure que le poids moléculaire de l'oxyacide augmente. Inversement, la proportion d'acide non saturé devient de plus en plus forte. Ainsi, l'acide diméthoxalique donne 48 pour 100 de cétone et 5 pour 100 seulement d'acide éthylénique, tandis que l'acide diéthoxalique fournit 5 pour 100 de cétone et 55 pour 100 d'acide non saturé. Il est intéressant, en outre, de remarquer que les acides diméthoxalique et métho-éthoxalique donnent des lactides, ce qui semblait peu probable *a priori*, étant donné le peu de stabilité de la fonction alcool tertiaire. Comme, d'ailleurs, ces lactides bouillent sans décomposition, ils ne peuvent jouer aucun rôle intermédiaire dans la transformation de l'acide-alcool en cétone.

Mais ce qui rend surtout intéressant le dédoublement des acides-alcools tertiaires sous l'influence de la chaleur, c'est que, chaque fois que la stéréoisomérie est possible, l'acide éthylénique obtenu n'est pas l'isomère stable que fournissent les diverses méthodes de déshydratation, mais, au contraire, l'isomère instable. La réaction constitue donc une méthode générale de préparation de ces isomères.

La comparaison et la caractérisation des acides stéréoisomères présentaient, jusqu'ici, d'assez grandes difficultés, par suite de la transformation très aisée des acides instables en isomères stables. On en était réduit à la préparation de sels dans lesquels on dosait l'eau de cristallisation. Une telle méthode nous a semblé insuffisante, et, après de nombreux essais, nous avons trouvé un procédé qui nous a donné toute satisfaction. Il consiste dans la préparation des anilides et des naphtylamides par condensation des éthers-sels correspondants avec les dérivés bromomagnésiens de l'aniline ou des naphtylamines. Les amides cristallisent très bien et peuvent être séparées par cristallisation fractionnée; c'est ce qui nous a permis de faire

une étude précise des acides instables et de caractériser les divers isomères obtenus.

Nous avons également étudié le degré de stabilité que présentent les différents acides instables vis-à-vis de la chaleur, ainsi que de certains composés, tels que l'acide sulfurique, les alcalis, les hydracides et même les halogènes. D'une manière générale, nous avons constaté que, à mesure que le poids moléculaire augmente, les isomères instables présentent un degré de stabilité relative de plus en plus grand, en même temps que la différence entre les points d'ébullition des deux isomères diminue. C'est ainsi que l'acide angélique, sous l'action de la chaleur, se transforme en acide tiglique; il en est de même si on le chauffe à 100°, en présence d'acide sulfurique concentré ([1]). Au contraire, l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique instable est beaucoup plus stable vis-à-vis de l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique. De même, on ne peut obtenir de bromure correspondant à l'acide angélique, tandis qu'il nous a été possible d'isoler un dérivé dibromé correspondant à l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique instable, celui-ci ne se transformant que partiellement en son isomère sous l'influence du brome.

Mais il est des composés minéraux à l'action desquels les isomères instables sont tous excessivement sensibles : ce sont les hydracides, fait déjà observé par Pagenstecher ([2]). Ceux-ci, même en très faible quantité, les transforment immédiatement en acides stables. Ce fait oblige nécessairement à prendre des précautions spéciales dans la manipulation des acides instables.

La stéréochimie rend très bien compte, comme on le sait, de l'existence de deux isomères éthyléniques. Mais, si l'on est d'accord sur ce point, il n'en est plus de même

---

([1]) Demarçay, *Berichte*, t. IX, 1876, p. 1933.
([2]) Pagenstecher, *Lieb. Annal.*, t. CXCV, 1879, p. 109.

lorsqu'il s'agit de spécifier la formule de constitution qui appartient à chacun des deux isomères ([1]). Tandis que certains auteurs admettent que l'acide stable correspond à la forme cis, d'autres, au contraire, croient démontrer que c'est l'isomère instable qui possède cette même forme. En fait, il est très difficile de prouver que l'un des deux isomères répond plutôt à la forme trans qu'à la forme cis, puisque les deux groupements, occupant dans l'espace des positions différentes, ne peuvent réagir l'un sur l'autre, comme c'est le cas, par exemple, pour l'acide maléique (cis), qui se transforme facilement en anhydride, ce qui n'a pas lieu pour son isomère trans : l'acide fumarique. On remarquera d'ailleurs que, dans le cas des acides ββ-dialcoylacryliques, la dénomination cis et trans n'a plus de signification précise, à moins de convention spéciale.

Dans l'état actuel, nous ne possédons, par conséquent, aucun critérium certain. Aussi, dans la désignation des stéréoisomères que nous avons obtenus, avons-nous cru devoir abandonner la nomenclature cis-trans. Nous avons désigné les deux isomères possibles par les mots *stable* et *instable,* ou, par abréviation : *st.* et *lab.*

### I. — Action de la chaleur sur l'acide α-oxy-α-méthylpropionique.

Cet acide a été préparé en fixant l'acide cyanhydrique sur l'acétone ordinaire et hydratant, au moyen de l'acide chlorhydrique, le nitrile-alcool obtenu (Staedeler, *Lieb. Ann.,* t. III, 1859, p. 230). Cette préparation, portant sur 49$^g$ d'acétone, donne environ 45$^g$ d'acide-alcool.

La décomposition a été effectuée dans un ballon à tubu-

([1]) L. Aronstein et A. Holleman, *Berichte,* t. XXII, 1889, p. 1183. — A. Michael, *Journ. f. pr. Ch.,* t. XLVI, 1892, p. 402, et *Berichte,* t. XXV, 1892, p. 855. — M. Autenrieth, *Berichte,* t. XXIX, 1193, p. 1639. — Wislicenus, *C. Blatt.,* t. II, 1897, p. 259. — Bruni et Gorni, *Rend. Ac. Lincei,* 5$^e$ série, t. LXXXI, p. 641.

lure latérale, muni d'un thermomètre. On chauffe d'abord doucement, pour déterminer la fusion, puis on laisse la température s'élever peu à peu, en chauffant à feu nu. La température de la vapeur est d'abord maintenue à 190°. On observe un dégagement régulier d'oxyde de carbone, exempt d'anhydride carbonique, et il distille un mélange d'eau et d'acétone. Le dégagement gazeux commence dès que l'eau distille et, par suite, la formation intermédiaire d'hémipolylactides n'est pas à envisager dans ce cas, comme dans le cas des acides-alcools à fonction alcool secondaire. Lorsque la déshydratation est complètement terminée, on achève la distillation sous pression réduite, à l'aide d'un appareil à colonne. Cette distillation commence vers 60° et continue ensuite entre 104° et 108° sous $10^{mm}$. La première fraction, bouillant à 60°-63° sous $12^{mm}$, est formée par de l'acide méthacrylique qui, comme on le sait, se polymérise très facilement.

La fraction supérieure est constituée par un mélange d'acide-alcool primitif et du lactide correspondant. Les deux corps sont séparés aisément au moyen du bicarbonate de potassium. Le lactide cristallise facilement dans l'éther de pétrole et fond à = 71° :

$$\begin{array}{l} {CH^3 \atop CH^3}\!\!>\!C-CO-O \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O-CO-C\!<\!{CH^3 \atop CH^3}. \end{array}$$

Ce lactide, bouillant à la pression atmosphérique sans décomposition, régénère l'acide-alcool par saponification au moyen des alcalis caustiques.

*Analyse.* — Subst. 1821; $CO^2$ 3722; $H^2O$ 1128. Trouvé pour 100 : C = 55,74 et H = 6,92. Calculé : 55,78 et 7,02. Poids moléculaire : subst. 0,4302; benzène 21,66; abaissement 0°,50. Trouvé : 171; calculé : 172.

La décomposition de l'acide diméthoxalique sous l'in-

fluence de la chaleur a donc lieu d'après les réactions suivantes :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\!\!\geqslant\!C-CO^2H,$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix} = CO + H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=O,$$

$$2\,\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C-CO-O\\ |\qquad\quad |\\ O-CO-C\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

Les rendements obtenus sont : 48 pour 100 en acétone, 13 pour 100 en acide méthacrylique et 30 pour 100 en lactide. Il est superflu de faire remarquer que, dans le cas de l'acide méthacrylique, il n'y a pas de stéréoisomérie possible et, en fait, l'acide que nous avons obtenu est identique à celui que donnent les autres méthodes.

### II. — Action de la chaleur sur l'acide α-oxy-α-méthylbutyrique.

Nous avons d'abord cherché à préparer la matière première par la méthode de Frankland et Duppa (*Lieb. Ann.*, t. CXXXV, 1865, p. 37), en condensant l'oxalate d'éthyle avec un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle, en présence du zinc. Mais cette réaction complexe donne, en outre, les acides α-oxy-α-éthylbutyrique et α-oxy-α-méthylpropionique. La séparation présente quelque difficulté, et il est préférable de fixer l'acide cyanhydrique sur la méthyléthylcétone et d'hydrater ensuite le nitrile-alcool au moyen de l'acide chlorhydrique (Boecking, *Lieb. Ann.*, t. CCIV, 1880, p. 18). L'acide obtenu est purifié par deux cristallisations successives dans le benzène, et l'on doit avoir soin de le priver de toute trace d'acide chlorhydrique par un séjour prolongé sur la potasse, dans le vide. Cette précaution est essentielle, étant

donnée la facilité avec laquelle les hydracides transforment les acides éthyléniques instables en leurs stéréoisomères stables. 120g de cétone donnent environ 115g d'acide-alcool pur.

La décomposition par la chaleur a été conduite comme nous l'avons indiqué précédemment pour le terme inférieur. Du liquide aqueux obtenu en chauffant à la pression atmosphérique, on peut isoler facilement une petite quantité de méthyléthylcétone, et le résidu, soumis à plusieurs fractionnements dans le vide, se scinde en trois fractions. La première bout à 87°,5-89° sous 10mm; elle se solidifie facilement et les cristaux obtenus fondent à 45°. Ce corps est identique à l'acide angélique, obtenu ainsi pour la première fois par synthèse.

*Analyse.* — Subst. 2657; $CO^2$ 5829; $HO^2$ 1897. Trouvé pour 100 : C = 59,83, H = 7,98. Calculé : 60 et 8.

La deuxième fraction passe à 94°-99° sous 10mm; elle se prend rapidement en une masse de cristaux fondant à 64° et identiques à ceux de l'acide tiglique. La présence de l'isomère stable s'explique par la facile altérabilité de l'isomère instable. Sous l'influence de la chaleur seule, en effet, l'acide angélique se transforme partiellement en acide tiglique.

Enfin, la troisième fraction bout à 114°-115° sous 10mm. Elle renferme une petite quantité de l'acide-alcool primitif, qu'on élimine facilement par un traitement au bicarbonate de potassium, et le résidu neutre est constitué par le lactide

$$\begin{array}{l} {CH^3 \atop C^2H^5} \!>\! C - CO - O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O - CO - C \!<\! {CH^3 \atop C^2H^5}. \end{array}$$

*Analyse.* — Subst. 2144; $CO^2$ 4693; $H^2O$ 1530. Trouvé pour 100 : C = 59,7 et H = 7,98. Calculé : 59,97

et 8,05. Poids moléculaire : subst. 1047 ; benzène 24,72 ; abaissement 1°,06. Trouvé : 193 ; calculé : 200.

Ce lactide est solide à la température ordinaire et fond à 29°.

Saponifié par les alcalis, il régénère l'acide-alcool. Comme son homologue inférieur, il est indécomposable par la chaleur.

Les rendements observés ont été les suivants : méthyl-éthylcétone, 10 pour 100 ; lactide, 25 pour 100 ; acide angélique, 17 pour 100, et acide tiglique, 18 pour 100.

*Dérivés des acides angélique et tiglique.*

Ces deux acides étant solides, leur différenciation ne présente aucune difficulté ; mais, comme ils sont faciles à obtenir à l'état pur, nous avons expérimenté sur eux les méthodes de caractérisation que nous devions utiliser plus tard, dans le cas d'homologues liquides. Des dérivés cristallisés s'obtiennent aisément à partir de l'acide tiglique, mais il n'en est pas de même dans le cas de l'acide angélique. Ce dernier, en effet, est éminemment altérable, et, sous l'influence de la chaleur, de traces d'hydracides ou d'halogènes, il se transforme en acide tiglique. L'anilide angélique, par exemple, ne peut être obtenu par action directe de l'aniline sur l'acide, à la température d'ébullition. L'ammoniaque et les amines grasses ne réagissent pas sensiblement, à froid, sur les angélates de méthyle et d'éthyle. Enfin, des dosages d'eau dans les sels ne permettent pas une caractérisation suffisante. Nous avons cependant réussi à préparer les dérivés amidés de l'acide angélique en utilisant la méthode indiquée par M. Bodroux (*Comptes rendus,* t. CXXXVIII, 1904, p. 1427). Cette réaction a l'avantage de s'effectuer à la température ordinaire et de n'exiger aucun chauffage, même au bain-marie, ce qui permet d'éviter toute transposition de l'acide

instable. Il est vrai qu'elle nécessite la transformation de l'acide en éther, mais l'expérience nous a montré que l'éthérification ne détermine aucune transposition, à condition de l'effectuer au moyen de l'acide sulfurique parfaitement exempt d'hydracides :

$$C^2H^5 - Mg - Br + C^6H^5 - NH^2$$
$$= C^2H^6 + C^6H^5 - NH - Mg - Br,$$

$$2C^6H^5 - NH - Mg - Br + R - COOC^2H^5$$
$$= Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown O - C^2H^5\end{matrix} + R - C\begin{matrix}\diagup NH - C^6H^5 \\ - NH - C^6H^5 \\ \diagdown O - Mg - Br\end{matrix},$$
$$\longrightarrow R - CO - NH - C^6H^5.$$

Anilide angélique. — Le bromure de magnésium éthyle est préparé comme d'habitude, mais il faut laisser la réaction s'amorcer spontanément et l'amorçage ne doit pas être déterminé par addition d'une trace d'iode. On ajoute ensuite l'aniline, puis l'angélate d'éthyle, on agite énergiquement, puis on laisse en contact pendant 10 minutes. On refroidit alors dans la glace et l'on décompose par l'eau en ayant soin d'ajouter la quantité d'eau seulement nécessaire pour que la magnésie forme une pâte adhérant aux parois du ballon et permettant une facile décantation de la couche éthérée. On ne peut, en effet, dissoudre la magnésie par addition d'acide sulfurique, car on risquerait de mettre en liberté de l'acide bromhydrique, agent de transposition énergique. La solution éthérée est d'abord lavée à l'eau quatre fois pour éliminer toute trace de bromure, puis on agite avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100 pour éliminer l'excès d'aniline. La solution éthérée, séchée sur le sulfate de sodium anhydre, abandonne l'anilide par évaporation. L'anilide cristallise très facilement; on le lave avec quelques gouttes d'éther refroidi à — 20°, pour entraîner un peu d'angélate d'éthyle

non entré en réaction et, enfin, on fait recristalliser dans le benzène. Le produit ainsi obtenu fond à 126°.

*Analyse.* — Subst. 3156; azote $21^{cm^3},7$ à 9° sous $740^{mm},1$. Trouvé pour 100 : N = 8,01. Calculé : 8,01.

β-NAPHTYLAMIDE ANGÉLIQUE $CH^3 - CH = C(CH^3) - CO - NH - C^{10}H^7$ (β). — La méthode que nous venons d'indiquer permet également de préparer les naphtylamides. Mais, dans ce cas, le sulfate de naphtylamine étant peu soluble dans l'eau, il est nécessaire d'essorer après le traitement à l'acide sulfurique étendu. La β-naphtylamide angélique, purifiée par cristallisation dans le benzène, fond à 135°.

*Analyse.* — Subst. 1108; azote $6^{cm^3},4$ à 20° sous $742^{mm},2$. Trouvé pour 100 : N = 6,42. Calculé : 6,23.

Quant aux dérivés correspondants de l'acide tiglique, nous les avons préparés à partir du chlorure de tiglyle. Ce chlorure s'obtient facilement par action du trichlorure de phosphore sur l'acide. Il bout à 45° sous $12^{mm}$. Sa réaction sur l'aniline, en présence d'éther, donne l'*anilide tiglique* qu'on purifie aisément par cristallisation dans l'éther de pétrole, et qui fond à 77°.

*Analyse.* — Subst. 2315; azote $16^{cm^3},8$ à 16° sous $735^{mm},7$. Trouvé pour 100 : 8,14. Calculé : 8,01.

La *β-naphtylamide tiglique,* obtenue de même, fond à 96°.

*Analyse.* — Subst. 2684; azote $14^{cm^3},8$ à 17° sous $736^{mm},4$. Trouvé pour 100 : N = 6,16. Calculé : 6,23.

### III. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE α-OXY-ÉTHYLBUTYRIQUE.

L'acide-alcool a été préparé par la méthode de Frankland et Duppa (*Lieb. Ann.,* t. CXXXV, 1865, p. 26), en condensant l'oxalate d'éthyle avec l'iodure d'éthyle en présence du zinc. La réaction peut être effectuée assez

rapidement en diluant l'éther oxalique dans son volume d'éther absolu, employant du zinc en planure très mince et amorçant par addition d'une petite quantité d'iode. Néanmoins, un chauffage au bain-marie de 18 à 20 heures est nécessaire pour obtenir le rendement le plus satisfaisant. L'éther fourni par la condensation est rectifié, puis saponifié, et, enfin, l'acide est purifié. Cette purification, comme nous l'avons déjà indiqué à propos de l'acide méthyloxybutyrique, exige les plus grands soins. On chauffe d'abord doucement l'acide, au bain-marie, dans le vide, pour le dessécher, puis on le distille dans le vide. Il bout sans aucune décomposition. Enfin, on procède à deux cristallisations dans l'éther de pétrole, puis le produit est placé dans une cloche à vide garnie de potasse, où on le laisse séjourner pendant plusieurs jours. Au point de vue du rendement, le procédé que nous indiquons fournit 115$^g$ d'acide pur pour 500$^g$ d'iodure d'éthyle. L'expérience nous a montré qu'en effectuant la condensation en l'absence de tout dissolvant elle est beaucoup plus lente et le rendement est moins satisfaisant.

Lorsqu'on soumet l'acide éthyloxybutyrique à l'action de la chaleur, la température de la vapeur, d'abord voisine de 100°, se fixe ensuite entre 180° et 190°, et les dernières gouttes passent vers 220°. L'opération, effectuée tout entière à la pression atmosphérique, doit être conduite assez rapidement, de manière qu'il distille environ 3 gouttes en 2 secondes. Il ne faut d'ailleurs pas tomber dans un excès contraire, car il y aurait un entraînement notable d'acide-alcool non décomposé. Les produits fournis par la décomposition sont d'abord séparés de l'eau par décantation, puis séchés sur le sulfate de sodium anhydre. On distille ensuite à la pression atmosphérique et l'on recueille ainsi un liquide mobile, à odeur cétonique, bouillant à 100° et constitué par de la diéthylcétone. La quantité de cette cétone qui se forme

est très faible. Nous l'avons caractérisée par transformation en semicarbazone. Celle-ci cristallise aisément dans le benzène et fond à 139°.

*Analyse.* — Subst. 0,0743; azote $19^{cm^3},5$ à 14° sous $736^{mm},7$. Trouvé pour 100 : N = 29,78. Calculé : 29,41.

Le résidu obtenu après distillation de la diéthylcétone est constitué par un mélange de produits neutres et acides. Les acides sont séparés par agitation prolongée avec une solution de bicarbonate de potassium pur, et, dans la solution aqueuse obtenue, on les reprécipite par addition d'acide sulfurique pur, étendu d'eau. Par distillation dans le vide, on sépare assez facilement un acide bouillant très bien, à 107°-108° sous $10^{mm}$, tandis qu'il reste un faible résidu constitué par de l'acide-alcool non décomposé.

L'acide bouillant à 107°-108° constitue l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique instable, exempt de son isomère stable, dans les limites de la vérification expérimentale. Il se solidifie intégralement vers — 40° et fond à — 35°. Il est donc différent de l'isomère stable, seul décrit jusqu'ici (Fittig, *Lieb. Ann.*, t. CCLXVIII, 1892, p. 22). La liaison éthylénique y est bien en position αβ, car il ne se lactonise pas.

Par suite, sa constitution plane est bien la suivante :

$$CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO^2H.$$

Enfin, la relation qui existe entre l'acide et l'isomère stable connu est mise en évidence, comme nous l'indiquerons plus loin, par la facile transformation du premier en le second.

*Analyse.* — Subst. 1709; $CO^2$ 3951; $H^2O$ 1325. Trouvé pour 100 : C = 63,05, H = 8,67. Calculé : 63,16 et 8,77. Titrage : subst. 2,560; NaOH $\frac{N}{2}$ $45^{cm^3},3$. Trouvé : M = 113; calculé : M = 114.

Dans la décomposition de l'acide éthyloxybutyrique par la chaleur, nous n'avons pas observé la formation de lactide. Quant au rendement en acide non saturé instable, il atteint 55 pour 100.

*Dérivés de l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique lab.*

Sel de cuivre $C^{12}H^{18}O^4Cu$. — Ce sel s'obtient facilement en neutralisant, en milieu hydro-alcoolique, l'acide par l'hydrocarbonate de cuivre. On filtre bouillant et l'on chasse l'alcool au bain-marie. Cristaux vert foncé, presque insolubles dans l'eau et qu'on peut purifier par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique.

*Analyse.* — Subst. 1292; Cu 280. Trouvé pour 100 : Cu = 21,75. Calculé : 21,80.

Sel de zinc $C^{12}H^{18}O^4Zn + H^2O$. — Préparé comme le précédent, mais au moyen de l'oxyde de zinc, il peut être purifié par recristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique. Fines aiguilles ne pouvant être séchées à l'étuve à 110° sans altération partielle.

*Analyse.* — Subst. 1633; Zn 342. Trouvé pour 100 : Zn = 20,9. Calculé : 21,1.

Sel de calcium $C^{12}H^{18}O^4Ca + 4H^2O$. — L'acide est neutralisé avec précaution au moyen d'un lait de chaux, on précipite l'excès de base par l'anhydride carbonique, on filtre et l'on concentre à froid dans le vide. Longues aiguilles présentant un maximum de solubilité vers 15°. Le sel s'altère quand on le chauffe à 110° pour le déshydrater.

*Analyse.* — Subst. 4899; $SO^4Ca$ 1942. Trouvé pour 100 : Ca = 11,68. Calculé : 11,86.

α-éthyl-β-méthylacrylate d'éthyle instable. — Nous avons préparé cet éther en chauffant au bain-marie pendant 6 heures $4^g$ d'acide, $4^g$ d'alcool absolu et $0^g,4$ d'acide sulfurique pur, parfaitement exempt d'hydracides. On sé-

pare ensuite l'éther formé par la méthode habituelle. Bien que l'éthérification ne soit pas absolument complète dans ces conditions, il faut cependant éviter de prolonger plus longtemps le chauffage et d'augmenter la concentration en acide sulfurique. En effet, on pourrait ainsi déterminer une transformation partielle de l'acide en isomère stable. En outre, il est nécessaire que l'atmosphère du laboratoire soit exempte de vapeurs d'hydracides; nous avons, en effet, observé un cas de transposition totale un jour où, par accident, l'atmosphère était assez riche en acide chlorhydrique. Il est superflu d'ajouter que, pour régénérer l'acide non éthérifié, on le précipitera de son sel alcalin par l'acide sulfurique pur et non par l'acide chlorhydrique. L'éther constitue un liquide incolore, à odeur assez agréable, bouillant à 52° sous $9^{mm}$. Saponifié par les alcalis, il régénère l'acide instable.

*Analyse.* — Subst. 1685; $CO^2$ 4169; $H^2O$ 1490. Trouvé pour 100 : $C = 67,48$, $H = 9,89$. Calculé : 67,56 et 9,92.

Anilide α-éthyl-β-méthylacrylique instable $CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO - NH - C^6H^5$. — Nous avons d'abord essayé de préparer cet anilide par action directe de l'aniline sur l'acide à la température d'ébullition. Le produit qu'on obtient dans ces conditions est parfaitement homogène, mais il est identique à l'anilide de l'acide stable. Par conséquent, sous l'influence de la chaleur et en présence de l'aniline, il y a transformation intégrale en isomère stable. Nous avons alors pensé qu'il serait possible de préparer l'anilide instable par action de l'isocyanate de phényle sur l'acide (A. Haller, *Comptes rendus,* t. CXXI, 1895, p. 189; E. Benech, *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 920 et *Bull. Soc. chim.,* t. XXIII, 1900, p. 571). Nous avons cherché à effectuer la réaction à la plus basse température possible, d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile, à 120°. Dans ces condi-

tions, la première partie de la réaction seulement s'effectue avec facilité et donne naissance à un anhydride :

$$2CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO^2H + 2C^6H^5 - N = C = O$$
$$= [CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO]^2O$$
$$+ CO^2 + (C^6H^5 - NH)^2CO.$$

En reprenant le produit par l'éther, on peut séparer la diphénylurée, presque insoluble dans ce dissolvant, et la solution, distillée dans le vide, donne l'anhydride avec un rendement d'ailleurs assez peu satisfaisant. Cet anhydride, traité par l'aniline, fournit un produit non homogène qu'on peut scinder, par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole, en deux anilides dont l'un est identique à celui de l'acide instable, et dont l'autre correspond à l'acide stable. Dans l'anhydrisation au moyen de l'isocyanate de phényle, il y a donc transposition partielle.

La seule méthode qui nous ait donné de bons résultats pour la préparation de l'anilide de l'acide instable est la condensation de l'éther éthylique correspondant à cet acide avec le bromure de magnésium-aniline. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l'anilide angélique, en modifiant seulement les proportions. Le produit obtenu est très bien cristallisé et se purifie aisément par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On peut également faire cristalliser l'anilide dans l'alcool additionné d'une très petite quantité d'eau. L'éthylméthylacrylanilide lab. fond à 97°. Dans les eaux mères de sa purification, nous avons recherché l'anilide correspondant à l'acide stable, mais nous n'avons pu réussir à en isoler une quantité appréciable. Nous pouvons donc en conclure que l'acide instable est sensiblement exempt de son stéréoisomère.

*Analyse.* — Subst. 1429 ; azote $9^{cm^3},6$ à 20° sous $739^{mm},9$. Trouvé pour 100 : N = 7,43. Calculé : 7,42.

β-NAPHTYLAMIDE α-ÉTHYL-β-MÉTHYLACRYLIQUE LAB. $CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO - NH - C^{10}H^7$ (β). — Ce dérivé a été préparé exactement comme le précédent, mais à l'aide du bromure de magnésium-β-naphtylamine. Le produit obtenu a été purifié par cristallisation dans le benzène; il est assez soluble à chaud dans ce dissolvant, mais très peu soluble à froid. Comme dans le cas précédent, l'amide est homogène et fond à 127°.

*Analyse*. — Subst. 2965; azote $14^{cm^3},9$ à 19° sous $740^{mm},9$. Trouvé pour 100 : N = 5,60. Calculé : 5,8.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE α-ÉTHYL-β-MÉTHYLACRYLIQUE INSTABLE. — La fixation du brome sur l'acide a été effectuée de la manière suivante. On verse $2^{at}$ de brome en solution dans le sulfure de carbone dans $1^{mol}$ d'acide éthylénique également en solution sulfocarbonique. La solution de brome ne doit être ajoutée que goutte à goutte, en agitant constamment et en maintenant une température au plus égale à 0°. La fixation, rapide au début, se ralentit ensuite. On abandonne à 0° pendant 2 à 3 heures, puis à la température ordinaire pendant 12 heures. Le dissolvant est alors éliminé à température aussi basse que possible. L'acide bromé cristallise facilement, mais n'est cependant pas homogène. Des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole le scindent en deux dérivés dibromés, dont l'un est identique à l'acide α-éthyl-βα-dibromobutyrique obtenu à partir de l'acide éthylméthylacrylique stable. Celui qui correspond à l'acide instable forme des cristaux durs, fusibles à 109°.

*Analyse*. — Subst. 5966; Ag Br 8203. Trouvé pour 100: Br = 58,51. Calculé : 58,36.

L'acide éthylméthylacrylique présente donc vis-à-vis du brome une plus grande stabilité que l'acide angélique, puisque la transformation en acide stable n'est que partielle.

ACIDE α-ÉTHYL-β-MÉTHYLACRYLIQUE STABLE. — Afin de

pouvoir comparer les propriétés des dérivés correspondants des acides stable et instable, nous avons dû préparer l'isomère stable. Celui-ci a été déjà obtenu par Frankland et Duppa (*Lieb. Ann.*, t. CXXXVI, 1865, p. 2), ainsi que par Fittig (*Lieb. Ann.*, t. CCLXVIII, 1892, p. 22). Nous avons essayé de préparer cet acide en déshydratant l'α-éthyl-α-oxybutyrate d'éthyle par l'anhydride phosphorique en présence de benzène. Cette réaction fournit bien l'éther de l'acide non saturé cherché, mais le rendement est très faible. Il est bien préférable de condenser l'éther α-bromobutyrique avec l'aldéhyde ordinaire, en présence de zinc, et de déshydrater ensuite l'éther α-éthyl-β-oxybutyrique qui a pris naissance. $100^g$ de benzène sec et $40^g$ de zinc en planure mince sont placés dans un ballon surmonté d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant en étain plongeant dans un mélange de glace et de sel. On fait, d'autre part, un mélange de $100^g$ d'α-bromobutyrate d'éthyle et de $26^g$ d'aldéhyde. Un tiers environ de ce mélange est versé dans le ballon et l'on porte à une douce ébullition. Lorsque la réaction est amorcée, on ajoute peu à peu le reste du mélange d'éther bromé et d'aldéhyde; enfin, on complète la réaction par un chauffage de 30 minutes au bain-marie. Après refroidissement, on décompose par l'eau, on dissout l'oxyde de zinc dans l'acide sulfurique étendu, en évitant un échauffement notable, on décante la couche supérieure et on la lave successivement à l'acide sulfurique à 20 pour 100, à l'ammoniaque, et enfin à l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique. Il suffit alors de fractionner dans le vide, après avoir chassé le benzène. L'éther α-éthyl-β-oxybutyrique bout à 110°-112° sous $19^{mm}$. La déshydratation a été conduite ainsi qu'il suit. On mélange dans un ballon $19^g$ d'anhydride phosphorique et $78^g$ de benzène, puis on ajoute par petites quantités $45^g$ d'éther-alcool. On distille ensuite au bain d'huile, puis on frac-

tionne à la pression atmosphérique. L'éther non saturé bout à 158°-159°, et l'on en obtient 24g pour 90g de bromobutyrate d'éthyle. La saponification de l'éther non saturé donne l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique stable qui cristallise aisément et qu'on peut purifier par recristallisation dans l'éther de pétrole. Dans les eaux mères de l'acide stable reste une petite quantité d'un acide huileux. Celui-ci, traité par le trichlorure de phosphore, puis par l'eau, est transformé en un acide solide identique à l'acide stable. Ce fait met donc en évidence l'existence, dans l'acide brut, d'une petite quantité d'acide instable. L'acide α-éthyl-β-méthylacrylique stable pur fond à 45° et bout à 109° sous 13mm.

*Dérivés de l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique stable.*

Chlorure d'acide. — Ce chlorure s'obtient aisément par action du trichlorure de phosphore sur l'acide; il bout à 54° sous 13mm.

*Analyse.* — Subst. 3198; $NO^3Ag\ \frac{N}{10}$ 24cm³,2. Trouvé pour 100 : Cl = 26,86. Calculé : 26,89.

Anilide α-éthyl-β-méthylacrylique stable $CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO - NH - C^6H^5$. — Ce corps se forme quantitativement en ajoutant peu à peu le chlorure d'acide dans une solution d'aniline dans l'éther absolu. Cette amide cristallise dans l'éther acétique absolu en fines aiguilles qui fondent à 95°. Comme on le voit, ce point de fusion est très rapproché de celui de l'anilide qui correspond à l'acide instable (97°). Néanmoins, les deux corps sont absolument différents, car leur mélange fond à une température beaucoup plus basse.

*Analyse.* — Subst. 3092 ; azote 21cm³,4 à 18° sous 737mm,1. Trouvé pour 100 : N = 7,53. Calculé : 7,40.

β-naphtylamide α-éthyl-β-méthylacrylique stable $CH^3 - CH = C(C^2H^5) - CO - NH - C^{10}H^7(\beta)$. — Ce

dérivé se prépare dans les mêmes conditions que l'anilide correspondant. Il est plus soluble dans le benzène que le dérivé correspondant de l'acide instable, mais cristallise bien cependant dans ce solvant en aiguilles fusibles à 96° (point de fusion de l'isomère, 127°).

*Analyse.* — Subst. 2972 ; azote $15^{cm^3},6$ à 22° sous $742^{mm},7$. Trouvé pour 100 : N = 5,77. Calculé : 5,87.

Sel de calcium de l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique stable. — Ce sel cristallise comme celui de l'isomère avec $4^{mol}$ d'eau, mais il ne semble pas présenter, comme ce dernier, un maximum de solubilité à 15°.

*Analyse.* — Subst. 3397 ; $SO^4Ca$ 1349. Trouvé pour 100 : Ca = 11,70. Calculé : 11,86.

Sel de zinc. — Ce sel renferme également une molécule d'eau ; mais, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du sel de zinc de l'isomère instable, la dessiccation peut être opérée à l'étuve, à 110°, sans altération sensible. Dosage d'eau : subst. 4084; eau 261. Trouvé pour 100 : $H^2O$ = 6,39. Calculé : 5,81.

*Analyse* (sel anhydre). — Subst. 875; Zn 194. Trouvé pour 100 : Zn = 22,17. Calculé : 22,34.

*Passage de la forme instable à la forme stable.*

Afin d'établir avec certitude que l'acide non saturé obtenu par action de la chaleur sur l'acide α-éthyl-β-oxybutyrique était bien l'isomère instable de l'acide éthylcrotonique préparé par déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique, nous avons cherché à transformer l'acide instable en isomère stable. Un chauffage avec de la pyridine et de l'eau à 120°, pendant 6 heures, n'a déterminé aucune transformation. De même, si l'on fait bouillir l'acide instable avec le double de son poids de potasse et dix fois son poids d'eau, pendant 20 heures, l'acide régénéré est identique à l'acide primitif.

Nous avons déjà indiqué que l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ne lactonise pas l'acide non saturé. Nous avons en outre constaté que l'acide instable, soumis à ce traitement, n'avait subi aucune modification.

Par contre, l'action du brome sur l'acide instable donne, comme nous l'avons mentionné, deux bromures, dont l'un est identique à celui qui correspond à l'isomère stable. Il en résulte, par conséquent, que dans cette réaction il y a transformation partielle. L'acide angélique, dans ces conditions, est transformé intégralement en acide tigliqne. (E. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. CCVIII, 1881, p. 253).

Les hydracides ont une action très énergique et très rapide sur les acides instables. Ils les transforment instantanément, à la température ordinaire, en leurs isomères stables. Si sur de l'acide α-éthyl-β-méthylacrylique lab. on verse quelques gouttes d'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée, le produit se prend en quelques instants en une masse cristalline. Ces cristaux, essorés et purifiés par cristallisation, sont identiques à ceux de l'acide stable. La fixation de l'hydracide sur la liaison éthylénique ne se produit pas sensiblement dans ces conditions.

D'autre part, si l'on transforme l'acide éthylméthylacrylique instable en chlorure d'acide et si l'on abandonne celui-ci au contact de l'air humide, on voit se former rapidement des cristaux de l'acide stable. Ce résultat fournit une méthode très simple pour passer d'un isomère instable à l'isomère stable correspondant et pour caractériser le genre d'isomérie qui existe entre les deux acides. Pour éviter la formation d'acide chlorhydrique lors de la décomposition du chlorure par l'eau, l'hydracide pouvant se fixer partiellement sur la liaison éthylénique, il convient d'opérer de la manière suivante. L'acide est d'abord transformé en chlorure par action du trichlorure de phosphore,

au bain-marie, et le chlorure est distillé. On le verse ensuite dans de la pyridine, en solution aqueuse, à raison de $1^{mol},5$ de pyridine par molécule de chlorure d'acide. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée avec un peu d'acide sulfurique étendu, on sèche, et l'on chasse le dissolvant. L'acide obtenu est constitué exclusivement par l'acide stable. Il est d'ailleurs hors de doute que c'est dans la transformation de l'acide instable en chlorure d'acide qu'a lieu la transposition.

### IV. — Action de la chaleur sur l'acide α-propyl-α-oxy-*n*-valérique.

L'acide-alcool a été préparé en condensant l'iodure de propyle avec l'oxalate d'éthyle (Rafalsky, *J. Soc. ch. russe*, t. XIII, 1881, p. 237). Les conditions opératoires dans lesquelles nous nous sommes placés sont identiques à celles que nous avons mentionnées antérieurement. L'éther de l'acide-alcool bout à 90°-96° sous $13^{mm}$. La saponification fournit l'acide correspondant. Celui-ci est purifié avec grand soin, d'abord, par distillation dans le vide, puis par deux cristallisations dans l'éther de pétrole additionné d'éther absolu, à 0°. $400^{g}$ d'oxalate d'éthyle donnent seulement $130^{g}$ d'acide α-propyl-α-oxy-*n*-valérique pur.

Comme dans le cas précédent, la décomposition a été suivie d'une distillation totale à la pression atmosphérique. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, la stabilité relative des isomères instables croît à mesure que le poids moléculaire augmente et, par suite, on a moins à craindre de déterminer une transposition par action de la chaleur. On évite d'ailleurs un autre écueil qui est l'entraînement d'une quantité notable d'acide-alcool non décomposé. Pendant les deux premiers tiers de la déshydratation, le thermomètre a été maintenu au voisinage de 140° et, pendant le dernier tiers, la température s'est élevée à

160°. On a ensuite chauffé de manière à déterminer la distillation. La température est d'abord de 216°, et il passe un liquide laiteux, puis celui-ci devient limpide et le thermomètre se fixe à 224°-225°. Vers la fin de l'opération, la température atteint 240° et l'on arrête à ce moment.

Le produit de la décomposition, distillé, se scinde de la manière suivante :

1° Une fraction bouillant à 144° sous la pression atmosphérique et qui est constituée par de la dipropylcétone. Celle-ci a été caractérisée par transformation en semicarbazone qu'on purifie par cristallisation dans le benzène. La semicarbazone fond à 133° et a donné à l'analyse les résultats suivants : subst. 816; azote $17^{cm^3},5$ à 13° sous $742^{mm},8$. Trouvé pour 100 : N = 24,62. Calculé : 24,63.

2° Une fraction bouillant à 116°-117° sous $8^{mm}$.

3° Un résidu cristallisant rapidement et constitué par de l'acide-alcool non décomposé.

La deuxième fraction est un mélange complexe, malgré son point d'ébullition assez constant; elle renferme, en effet, l'acide non saturé instable cherché, l'acide non saturé $\beta\gamma$ isomère de celui-ci et, enfin, la lactone correspondant à ce dernier. La séparation de ces divers produits a été effectuée de la manière suivante : on agite pendant longtemps avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium dans laquelle les acides passent en solution, tandis que la lactone reste insoluble. Les acides régénérés par addition d'acide sulfurique étendu et pur sont ensuite chauffés avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, suivant la méthode de Fittig.

Dans ces conditions, l'acide non saturé $\beta\gamma$ est transformé en lactone que l'on sépare de l'acide résiduel par un traitement au bicarbonate de potassium.

La lactone obtenue par traitement à l'acide sulfurique est identique à celle qui préexistait dans le mélange, elle a

été caractérisée par transformation en hydrazinolactone :

$$\begin{array}{l} CH^3-CH-CH^2-C-C^3H^7 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O \text{———————} C\begin{cases} NH-NH^2, \\ OH \end{cases} \end{array}$$

et sa formation dans ces conditions met en évidence l'existence de l'acide non saturé :

$$CH^3-CH=CH-CH\begin{cases}C^3H^7 \\ CO^2H\end{cases}.$$

Enfin, l'acide résiduel est constitué par l'acide α-propyl-β-éthylacrylique instable. Cet acide bout à 116° sous $8^{mm}$ et reste liquide même à —80°. Il est aisément transformable en son stéréoisomère stable qui est solide et il est, d'ailleurs, sensiblement exempt de ce dernier, les dérivés solides qu'il fournit étant presque absolument homogènes.

*Analyse.* — Subst. 1812; $CO^2$ 4492; $H^2O$ 1583. Trouvé pour 100 : C = 67,61; H = 9,77. Calculé : 67,56 et 9,9. Titrage : subst. 1,339; NaOHN/2 $20^{cm^3}$,1. Trouvé : M = 139; calculé : 142.

En ce qui concerne les rendements, on obtient 2 pour 100 de dipropylcétone, 58 pour 100 d'acide α-propyl-β-éthylacrylique instable, 5 pour 100 d'acide α-propyl-βγ-penténique et 5 pour 100 d'α-propyl-γ-méthylbutyrolactone. Comme on le voit, la réaction est ici plus complexe, par suite de la formation d'un acide non saturé βγ et de la lactone correspondante.

*Dérivés de l'acide α-propyl-β-éthylacrylique instable.*

Sel de calcium $C^{16}H^{24}O^4Ca.2H^2O$. — Ce sel a été préparé en neutralisant l'acide au moyen d'un lait de chaux, précipitant l'excès de base par l'anhydride carbo-

nique et filtrant. On concentre ensuite la solution au bain-marie. Fines et longues aiguilles.

*Dosage d'eau.* — Subst. 3700; eau 343. Trouvé pour 100 : $H^2O = 9,27$; calculé : 10. Subst. 3335; $SO^4Ca$ 1403. Trouvé pour 100 : Ca = 12,40; calculé : 12,45 (sel anhydre).

Éther éthylique. — On chauffe au bain-marie, pendant 6 heures, $7^g$ d'acide, $5^g,5$ d'alcool absolu et $1^g,1$ d'acide sulfurique. On sépare ensuite l'éther dans les conditions habituelles. Liquide incolore bouillant à 77°-78° sous $10^{mm}$.

*Analyse.* — Subst. 1542; $CO^2$ 3992; $H^2O$ 1438. Trouvé pour 100 : C = 70,61; H = 10,43. Calculé : 70,55 et 10,66.

Anilide propyléthylacrylique instable

$$C^2H^5 - CH = C(C^3H^7) - CO - NH - C^6H^5.$$

— Ce dérivé s'obtient par action du bromure de magnésium aniline sur l'éther précédent. Les conditions opératoires sont identiques à celles que nous avons indiquées antérieurement. L'anilide formé cristallise et on le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole léger. Il fond à 40°-41°.

*Analyse.* — Subst. 3057; azote $18^{cm^3},1$ à 19° sous $731^{mm},4$. Trouvé pour 100 : N = 6,51. Calculé : 6,46.

β-naphtylamide propyléthylacrylique instable. — Cette amide résulte de l'action du bromure de magnésium β-naphtylamine sur l'éther sel. On purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole et l'on obtient ainsi de fines aiguilles fondant à 104°.

*Analyse.* — Subst. 3155; azote $14^{cm^3}$ à 12° sous $738^{mm},7$. Trouvé pour 100 : N = 5,09. Calculé : 5,2.

Il est à remarquer que, dans les eaux mères de ce dérivé naphtylamidé, nous avons pu réussir à isoler une petite quantité d'une naphtylamide isomère et identique à celle que donne l'acide stable. On en peut conclure que

l'acide instable préparé renfermait une très faible proportion de son isomère stable, à moins qu'une légère transposition ne se soit produite au cours de l'éthérification.

*Acide α-propyl-β-éthylacrylique stable.*

Cet acide n'étant pas encore connu, nous avons dû le préparer pour le comparer à son stéréoisomère. Nous avons essayé d'abord de déshydrater au moyen de l'anhydride phosphorique les éthers α-oxy-α-propyl-*n*-valérique et β-oxy-α-propyl-*n*-valérique

$$CH^3-CH^2-CH^2-C(OH)(C^3H^7)-CO^2H,$$
$$CH^3-CH^2-CHOH-CH(C^3H^7).CO^2H.$$

Il est très remarquable que ces deux déshydratations donnent presque exclusivement, la seconde surtout, l'acide non saturé βγ. La seule méthode qui nous ait permis de préparer l'acide αβ stable consiste dans l'action de la diéthylaniline sur l'éther α-bromo-α-propyl-*n*-valérique.

Déshydratation de l'α-oxy-α-propyl-*n*-valérate d'éthyle. — Cette déshydratation a été effectuée par l'anhydride phosphorique, en présence de benzène, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. L'éther non saturé obtenu, distillé dans le vide, se fractionne très difficilement. Nous avons isolé une portion bouillant à 82°-90° sous $20^{mm}$ et qui a été ensuite saponifiée. L'acide bout très irrégulièrement.

Nous avons cependant isolé une fraction passant à 126°-131° sous $15^{mm}$. Le produit obtenu dans ces conditions est liquide à la température ordinaire; mais, par refroidissement à — 80°, il cristallise partiellement. Les cristaux essorés à cette température sont constitués par de l'acide α-propyl-β-éthylacrylique stable, mais le rendement est excessivement faible. Quant à la partie non

cristallisable, elle est formée par de l'acide α-propyl-βγ-penténique, car elle peut être lactonisée par action de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau.

PRÉPARATION ET DÉSHYDRATATION DE L'ÉTHER-α-PROPYL-β-OXYVALÉRIQUE $CH^3-CH^2-CHOH-CH(C^3H^7)CO^2H$. — La préparation a été effectuée suivant la méthode de Reformatsky, en condensant l'α-bromo-*n*-valérate d'éthyle avec le propanal, en présence du zinc, et en milieu benzénique. Les conditions de la réaction sont celles que nous avons indiquées à propos de la condensation du bromobutyrate d'éthyle avec l'aldéhyde.

L'*α-propyl-β-oxy-n-valérate d'éthyle* est un liquide incolore bouillant à 105° sous $8^{mm}$; $380^g$ d'éther bromé en donnent $171^g$.

*Analyse.* — Subst. 2101; $CO^2$ 4901; $H^2O$ 2014. Trouvé pour 100 : C = 63,62; H = 10,72. Calculé : 63,79 et 10,71.

La déshydratation de l'éther alcool a été effectuée en employant $20^g$ d'anhydride phosphorique, $75^g$ de benzène et $46^g$ d'éther. On distille au bain d'huile, d'abord à la pression atmosphérique, puis, finalement, sous pression légèrement réduite. La rectification dans le vide donne un éther non saturé bouillant à 76°-78° sous $9^{mm}$.

La saponification fournit l'acide correspondant mélangé à une petite quantité d'une lactone identique à l'α-propyl-γ-méthylbutyrolactone.

Les deux corps sont séparés aisément au moyen du bicarbonate de potassium en solution aqueuse. La partie acide, distillée dans le vide, bout à 130°-131° sous $20^{mm}$. Traitée par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, elle se transforme en grande partie en lactone et l'acide non transformé, traité de même, donne à nouveau de la lactone. Il en résulte donc que, contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, la déshydratation de l'éther alcool donne, non pas l'acide non saturé αβ correspondant, mais son

isomère, non saturé en βγ. Il ne nous a même pas été possible d'isoler la moindre quantité d'acide αβ.

L'acide *α-propyl-βγ-penténique* est liquide et ne se solidifie pas même à — 80°, il bout à 120°-121° sous 10mm.

*Analyse.* — Subst. 2480; $CO^2$ 6126; $H^2O$ 2205. Trouvé pour 100 : C = 67,37 ; H = 9,94. Calculé : 67,56 et 9,92.

L'*α-propyl-γ-méthylbutyrolactone*

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{|}{CH} - CH^2 - \underset{|}{CH}(C^3H^7) \\ \quad\quad O \text{———————} CO \end{array}$$

est un liquide mobile à odeur de menthe, bouillant à 109° sous 10mm.

*Analyse.* — Subst. 1042 ; $CO^2$ 2587 ; $H^2O$ 929. Trouvé pour 100 : C = 67,71 ; H = 9,97. Calculé : 67,56 et 9,92.

L'*hydrazinolactone correspondante*

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{|}{CH} - CH^2 - \underset{|}{CH} - C^3H^7 \\ \quad\quad O \text{———————} C \begin{cases} OH \\ NH - NH^2 \end{cases} \end{array}$$

s'obtient très aisément (Blaise et Luttringer, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 790). Elle cristallise dans l'acétate d'éthyle absolu en aiguilles qui fondent à 138°.

*Analyse.* — Subst. 1314; azote 18cm³,6 à 12° sous 739mm,7. Trouvé pour 100 : N = 16,28. Calculé : 16,14.

Dérivés de l'acide α-propyl-βγ-penténique. Chlorure d'acide

$$CH^3 - CH = CH - \underset{\substack{| \\ COCl}}{CH} - C^3H^7.$$

— Se prépare très facilement par action du trichlorure de phosphore sur l'acide. Liquide bouillant à 66°-67° sous 10mm.

ANILIDE

$$CH^3-CH=CH-CH(C^3H^7)-CO-NH-C^6H^5.$$

— Cette amide a été préparée par action du chlorure d'acide sur l'aniline en présence d'éther absolu. Le produit cristallise bien dans l'éther de pétrole et fond à 72°.

*Analyse.* — Subst. 2231; azote $13^{cm^3},6$ à 19° sous $739^{mm},9$. — Trouvé pour 100 : N = 6,68. Calculé : 6,46.

β-NAPHTYLAMIDE

$$CH^3-CH=CH-CH(C^3H^7)-CO-NH-C^{10}H^7(\beta).$$

— Obtenu de même que le précédent, mais avec la β-naphtylamine, ce corps a été purifié par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Il fond à 117°.

*Analyse.* — Subst. 2305; azote $10^{cm^3},8$ à 17° sous $737^{mm},7$. Trouvé pour 100 : N = 5,24. Calculé : 5,25.

ACTION DE LA DIÉTHYLANILINE SUR L'α-BROMO-α-PROPYL-*n*-VALÉRATE D'ÉTHYLE. — L'éther bromé a été préparé en bromant le chlorure de l'acide dipropylacétique, puis versant le produit de la réaction dans l'alcool absolu. Cet éther bout à 99°-100° sous $8^{mm}$.

*Analyse.* — Subst. 6732; AgBr 5072. Trouvé pour 100 : Br = 32,06. Calculé : 31,86.

Le traitement par la diéthylaniline a été effectué de la manière suivante : $63^g$ d'éther bromé et $100^g$ de diéthylaniline sèche sont chauffés à l'ébullition, pendant 2 heures, dans un ballon surmonté d'un tube long et mince faisant fonction de réfrigérant. Par refroidissement, la masse cristallise partiellement; on essore et l'on distille la partie liquide dans le vide. On recueille tout ce qui passe entre 81° et 94° sous $8^{mm}$, on lave à l'acide sulfurique étendu pour enlever les bases et l'on distille à nouveau. On obtient ainsi un éther non saturé bouillant à 76°-77° sous $8^{mm}$ et dont la saponification conduit à l'acide correspon-

dant. Celui-ci cristallise facilement; pour le purifier, on le dissout dans l'éther de pétrole léger et l'on refroidit à 20°. On essore les cristaux que l'on soumet à une nouvelle cristallisation.

L'acide *α-propyl-β-éthylacrylique stable* est solide à la température ordinaire et fond à 36°.

*Analyse.* — Subst. 1717; $CO^2$ 4237; $H^2O$ 1520. Trouvé pour 100 : C = 67,31 ; H = 9,90. Calculé : 67,56 et 9,92.

Mais cet acide n'est pas le seul qui prenne naissance dans l'action de la diéthylaniline sur l'éther bromé. En effet, la partie incristallisable, traitée par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau dans les conditions indiquées par Fittig, mais en doublant le temps de chauffage, fournit une certaine quantité d'un produit neutre identique à la propylméthylbutyrolactone. En renouvelant le traitement sulfurique une seconde fois, on obtient encore un peu de lactone et un acide résiduel. Celui-ci est constitué par l'acide propyléthylacrylique instable, car, si on le transforme en chlorure d'acide et si l'on hydrate ce chlorure par l'eau, en présence de pyridine, on obtient l'isomère stable, solide, et fusible à 36°. L'action de la diéthylaniline sur l'éther bromé donne donc surtout l'acide propyléthylacrylique stable, mais, à côté de celui-ci, une petite quantité de l'isomère instable et d'acide α-propyl-βγ-penténique.

*Dérivés de l'acide α-propyl-β-éthylacrilique stable.*

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^2H^5-CH=C(C^3H^7)-CO^2-C^2H^5$. — L'éthérification a été déterminée en chauffant l'acide avec de l'alcool absolu, en présence d'un peu d'acide sulfurique. L'éther est liquide et bout à 83° sous $10^{mm}$.

*Analyse.* — Subst. 1623; $CO^2$ 4180; $H^2O$ 1525.

Trouvé pour 100 : C = 70,24 ; H = 10,51. Calculé : 70,55 et 10,66.

CHLORURE D'ACIDE $C^2H^5 - CH = C(C^3H^7) - COCl$. — Obtenu par action du trichlorure de phosphore sur l'acide, ce chlorure bout à 74° sous $9^{mm}$.

ANILIDE DE L'ACIDE STABLE

$$C^2H^5 - CH = C(C^3H^7) - CO - NH - C^6H^5.$$

— Se forme par action du chlorure d'acide sur l'aniline. Cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole en aiguilles qui fondent à 68°.

*Analyse.* — Subst. 3344 ; azote $19^{cm^3},4$ à 13° sous $734^{mm},7$. Trouvé pour 100 : N = 6,59. Calculé : 6,46.

β-NAPHTYLAMIDE STABLE

$$C^2H^5 - CH = C(C^3H^7) - CO - NH - C^{10}H^7(\beta).$$

— Résulte de l'action du chlorure sur la β-naphtylamine. On purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Longues aiguilles fondant à 89°.

*Analyse.* — Subst. 1485 ; azote $7^{cm^3},2$ à 17° sous $736^{mm},5$. Trouvé pour 100 : N = 5,42. Calculé : 5,25.

*Transformation de l'isomère instable en isomère stable.*

Cette transformation s'effectue très aisément et quantitativement par action du trichlorure de phosphore sur l'acide instable ; on obtient ainsi le chlorure de l'acide stable, qui, hydraté en présence de pyridine, fournit cet acide lui-même. Nous avons d'ailleurs vérifié que le chlorure préparé en partant de l'isomère instable donne, avec l'aniline et la naphtylamine, des dérivés identiques à ceux que fournit le chlorure de l'acide stable.

CONCLUSIONS.

L'action de la chaleur sur les α-oxyacides à fonction alcoolique tertiaire ne donne de cétone en quantité notable que pour le premier terme de la série. La proportion de cétone qui prend naissance diminue très rapidement à mesure que le poids moléculaire de l'acide-alcool augmente. Le produit principal de la décomposition devient alors un acide éthylénique. La cétone prend d'ailleurs naissance directement, sans formation intermédiaire d'hémipolylactides, comme cela a lieu pour les acides-alcools à fonction alcoolique secondaire. Cependant, dans le cas de l'acide α-méthyl-α-oxypropionique et de l'acide α-oxy-α-méthylbutyrique, nous avons obtenu des lactides vrais, mais ceux-ci sont indécomposables par la chaleur et bouillent à la pression atmosphérique sans altération. Nous ne pensons pas qu'on ait mentionné jusqu'ici l'existence de lactides dérivés d'acides alcools tertiaires, et il est assez intéressant de remarquer que ces lactides se sont précisément formés dans les cas où la cétone se produit en plus forte proportion.

Les proportions relatives des produits qui se forment dans les différents cas que nous avons examinés sont mises en évidence dans le Tableau suivant :

| | Acide α-oxy-α-méthyl-propion. pour 100. | Acide α-oxy-α-méthyl-butyr. pour 100. | Acide α-oxy-α-éthyl-butyr. pour 100. | Acide α-oxy-α-propyl-valér. pour 100. |
|---|---|---|---|---|
| Cétone............. | 48 | 10 | 5 | 2 |
| Acide éthylénique... | 13 | 35 | 55 | 60 |
| Lactide............ | 30 | 25 | » | » |

Quant à l'acide éthylénique αβ, produit principal de la décomposition, dans le cas général, il est constitué sur-

tout par le stéréoisomère instable de l'acide que fournissent les méthodes habituelles.

La réaction constitue donc la première méthode générale permettant de préparer les isomères instables des acides acryliques αβ-disubstitués. Nous avons pu ainsi réaliser la synthèse de l'acide angélique. Cependant, la réaction fondamentale qui conduit à l'isomère non saturé αβ instable, peut se compliquer de réactions secondaires.

C'est ainsi que les acides instables à poids moléculaire faible, se transformant aisément en isomères stables par action de la chaleur, on peut obtenir un mélange, ce cas est celui de l'acide α-oxy-α-méthylpropionique qui donne à la fois les acides angélique et tiglique.

D'autre part, si les chaînes substituantes sont longues, il peut se produire une migration partielle de la liaison éthylénique, et, dans ce cas, l'acide obtenu est mélangé d'une faible quantité d'acide non saturé βγ ainsi que de la lactone correspondante.

L'étude des acides αβ-dialcoylacrylique présentait jusqu'ici de grandes difficultés, car, en raison même de leur peu de stabilité, on était réduit à leur transformation en sels, tant pour leur séparation des mélanges que pour leur caractérisation. Appliquant à ce cas particulier la méthode signalée par M. Bodroux pour la préparation des amides substituées, nous avons pu obtenir, sans qu'il se produisît de transposition, les phényl- et naphtylamides correspondantes. Ces amides, toujours solides, à points de fusion bien définis, séparables par cristallisation fractionnée, permettant d'ailleurs de revenir à l'acide primitif, nous ont permis de procéder à une analyse et à une caractérisation précises des acides ou mélanges d'acides que nous avons obtenus.

Au point de vue général, la stabilité relative des isomères instables vis-à-vis de la chaleur et des éléments halogènes s'accroît à mesure que leur poids moléculaire

augmente; mais, tous les isomères instables sont transformés en isomères stables par action de l'acide chlorhydrique ou du trichlorure de phosphore. Dans ce dernier cas, on obtient le chlorure d'acide correspondant à l'acide stable. Ces deux réactions mettent nettement en évidence la nature de l'isomérie.

Les points d'ébullition des deux stéréoisomères, très notablement différents pour les termes inférieurs, se rapprochent l'un de l'autre à mesure que le carbone s'accumule dans la molécule.

Les constantes des acides que nous avons étudiés sont rassemblées dans le Tableau suivant :

| | | Acides α-β-diméthyl-acryliques | | Acides α-éthyl-β-méthyl-acryliques | | Acides α-propyl-β-éthyl-acryliques | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | stab. | lab. | stab. | lab. | stab. | lab. |
| Acide | fus... | 64°,5 | 45° | 45° | —35° | 36° | liq. |
| | ébul. | 198,5 | 185 | 109 (13mm) | 107 (10mm) | » | 116° (8mm) |
| Étheréthylique, ébul. | | 156 | 141,5 | 165 | 52 (9mm) | 83 (10mm) | 77 (10mm) |
| Anilide | fus.. | 77 | 126 | 95 | 97 | 68 | 40 |
| β-naphtylamide. | fus.. | 96 | 135 | 96 | 127 | 89 | 104 |

## *ERRATA.*

8e Série, Tome X, février-mars 1907.

—

Mémoire de M. *Tiffeneau :*
Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudo-allylique.

Page 147, ligne 7, *au lieu de* alkoylés, *lire* alkoxylés.
Page 168, ligne 12, *au lieu de* 37°-38°, *lire* 40°-41°.
Page 173, ligne 12, supprimer (2).
» ligne 16, *au lieu de* (3), *lire* (2).

Page 173, renvoi (³), reporter ce renvoi à la page suivante à la place du renvoi (¹) supprimé.

Page 174, renvoi (¹), *au lieu de* FOURNEAU, *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 766, *lire* le renvoi (³) de la page précédente.

Page 181, ligne 21, *après* fusible à 205°, *ajouter* sur le bain de Hg le point de fusion instantané est de 232° et celui de l'iodométhylate 170°.

Page 189, ligne 15, *lire* en aminoalcool qui a été identifié au composé analogue obtenu avec la chlorhydrine

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH) - CH^2Cl.$$

Page 190, ligne 12, *au lieu de* 205°, *lire* 232° sur bain de Hg.

Page 322, *au lieu de* pages 35, 42, 48, 49, 50, *lire* pages 180, 188, 195, 196, 198.

» en renvoi, *au lieu de* page 26, *lire* page 170.

Page 325, ligne 3, *au lieu de* $R - CH = COH(OH) - R'$, *lire*

$$R - CH = C(OH)R'.$$

Page 328, ligne 14, *au lieu de* page 67, *lire* page 340.

Page 330, ligne 5, rétablir la formule comme suit

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C - C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}.$$
$$| \quad\ \ | \atop O$$

Page 336, ligne 17, *au lieu de* page 76, *lire* page 349.

Page 339, sur la formule du haut de la page supprimer le groupe inférieur

$$C^6H^5 - (CH^3) - \underset{\displaystyle \overset{|}{O} \atop |}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle CH^3 - CO - CH^2 - C^6H^5}{\underset{|}{CH^2}}.$$

Page 343, ligne 1, *au lieu de* 42°-43°, *lire* 40°-41°.

Page 345, ligne 20, *au lieu de* page 150, *lire* page 191.

Page 364, ligne 23, *au lieu de* 172°, *lire* 136°.

Page 365, ligne 2, *lire* la formule $C^6H^5 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO - CH^2 - CH^3$.

Page 376, ligne 3, *au lieu de* page 72, *lire* page 192.

*Le Gérant* : GAUTHIER-VILLARS.

# SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES COLLOIDES ET DES LIQUEURS HÉTÉROGÈNES;

Par MM. A. COTTON et H. MOUTON.

Certains liquides colloïdaux, et d'une façon plus générale un grand nombre de liqueurs hétérogènes, c'est-à-dire renfermant en suspension des particules solides, donnent lieu à de curieux phénomènes magnéto-optiques. Nous nous proposons d'exposer ici les recherches que nous avons poursuivies depuis deux ans sur ce sujet (¹).

Nous diviserons cet exposé en trois Parties : dans la première nous nous occuperons des phénomènes observés lorsque le liquide, placé dans le champ magnétique, est traversé *normalement* aux lignes de force par le faisceau lumineux. Ce sont les phénomènes de *biréfringence magnétique* et de *dichroïsme magnétique*. Dans la seconde Partie, il s'agira des propriétés du liquide traversé cette fois par un faisceau lumineux *parallèle* au champ. On observe alors, outre la *polarisation rotatoire magnétique*, qui présente des caractères particuliers, des cas de *dichroïsme circulaire* magnétique. Dans la troisième Partie, nous chercherons comment on peut expliquer l'ensemble de ces propriétés magnéto-optiques.

(¹) Les résultats obtenus dans l'étude expérimentale sont résumés à la fin de ce travail. Quelques-uns d'entre eux ont été publiés sommairement dans les *Comptes rendus* ou dans le *Bulletin de la Société française de Physique*.

## PREMIÈRE PARTIE.

### Phénomènes observés perpendiculairement au champ.

*Historique.* — On a cherché depuis longtemps (Faraday lui-même n'avait pas manqué de le faire) [1] si un liquide, ou d'une façon générale un milieu isotrope, transparent ou coloré, placé dans le champ magnétique et observé normalement aux lignes de force, n'acquiert pas sous son influence des propriétés optiques nouvelles.

Les conditions de symétrie du champ magnétique rendent légitimes de pareilles tentatives : un champ magnétique ayant la symétrie d'un cylindre tournant autour de son axe dans un sens déterminé, on peut se demander si le milieu aimanté ne se comportera pas de façon différente vis-à-vis de deux vibrations, l'une parallèle aux lignes de force (direction de l'axe du cylindre), l'autre perpendiculaire; si ces deux vibrations ne se propageront pas avec des vitesses différentes ou ne seront pas inégalement absorbées.

Le premier cas correspond à la *biréfringence magnétique;* le milieu prendra des propriétés analogues à celles d'une lame cristalline uniaxe parallèle à l'axe. On dira que la biréfringence magnétique est *positive* lorsque les vibrations de Fresnel parallèles aux lignes de force se propagent moins vite que les vibrations perpendiculaires. Elle sera *négative* si c'est l'inverse qui se produit.

Le second cas correspond au *dichroïsme magnétique*. On dit que le dichroïsme est *positif,* lorsque les vibrations parallèles aux lignes de force sont plus absorbées que les autres.

---

(1) FARADAY, *Action of magnets on light* (*Experimental Researches in electricity,* n° 2159, t. III, p. 5; ou *Ph. Trans.,* 1846).

Les recherches faites dans cette direction n'ont donné pendant longtemps aucun résultat ([1]). Les corps qui servaient dans ces expériences (il est bon de le noter dès maintenant) n'étaient pas comme dans les recherches qui vont nous occuper, des liquides colloïdaux ou des suspensions, c'étaient des milieux solides comme le flint, des liquides purs ou des solutions véritables.

Depuis la découverte de Zeeman, on a trouvé de semblables propriétés dans certains milieux présentant des bandes d'absorption très fines (vapeurs absorbantes, certains cristaux renfermant des terres rares récemment étudiés par Jean Becquerel). Mais, encore aujourd'hui, on ne connaît aucun liquide homogène au sens physique du mot, qui présente normalement au champ des propriétés magnéto-optiques. Ceux qui vont nous occuper renferment deux phases, comme disent les physico-chimistes; de plus les substances qu'ils renferment ont des bandes d'absorption très larges ou sont même tout à fait transparentes.

La première observation des phénomènes magnéto-optiques en question est due à Kerr. Dans une Note très brève ([2]), publiée en 1901, le savant physicien indique qu'un liquide tenant en suspension un précipité très ténu, formé de particules trop petites pour être vues, d'oxyde magnétique de fer, s'est montré à la fois biréfringent et dichroïque dans le champ d'un électro-aimant. Kerr intitule cette note *Brush Grating Experiment :* nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur l'explication du phénomène à laquelle il fait ainsi allusion.

D'une façon tout à fait indépendante, Majorana a découvert en 1902 la biréfringence magnétique dans certaines solutions colloïdales renfermant de l'hydroxyde

([1]) *Cf.* A. COTTON, *Le phénomène de Zeeman,* p. 82 (Collection *Scientia*). Gauthier-Villars, Paris.

([2]) KERR, *Reports of the British Association,* 1901, p. 568.

ferrique. Majorana a eu la bonne fortune de rencontrer, parmi ces solutions, certains échantillons qui lui ont donné avec une netteté extraordinaire le phénomène recherché. Il a pu le soumettre à des mesures et à une étude très soignée, si bien que l'on peut donner à cette biréfringence magnétique le nom de *phénomène de Majorana.*

Les diverses solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique qu'il a étudiées se comportent de façons très diverses à ce point de vue : non seulement la grandeur du phénomène, mais son signe, et la loi de variation avec l'intensité du champ varient quand on passe d'un échantillon à l'autre. L'un de ces échantillons en particulier présentait une biréfringence énorme : c'est un produit pharmaceutique, le *fer Bravais*, de préparation ancienne. On obtient, paraît-il, ce produit en soumettant à une dialyse prolongée des solutions de chlorure ferrique : les échantillons de préparation récente que l'on peut facilement se procurer, ne donnent qu'une très faible biréfringence, tandis que ceux préparés depuis longtemps (au moins 10 ans d'après Majorana) donnent des résultats d'une netteté vraiment surprenante.

La biréfringence de ce fer Bravais ancien varie en fonction de l'intensité du champ suivant une loi particulière : elle est positive dans les champs faibles (c'est-à-dire que les vibrations de Fresnel parallèles au champ sont en retard par rapport aux vibrations perpendiculaires), elle s'annule pour une certaine valeur du champ (*inversion*), puis devient négative en croissant alors *à peu près* comme le carré du champ. Lorsque celui-ci est intense, la différence de marche correspond à un retard de plusieurs longueurs d'onde. Il en résulte qu'une cuve remplie d'une telle solution, observée dans ces conditions entre deux nicols croisés, à 45° des lignes de force, rétablit la lumière en donnant, à la place de la lumière blanche primi-

tive, un faisceau dans lequel l'analyse spectrale révèle la présence de plusieurs franges de Fizeau et Foucault.

La biréfringence, d'après les mesures de Majorana, croît proportionnellement à l'épaisseur, et aussi à la concentration. Il suffit de prendre une épaisseur plus faible, ou de diluer le liquide pour que la lumière rétablie prenne les colorations qui correspondent à un petit nombre de franges : on observe d'ailleurs que, pendant que le courant s'établit lentement dans l'électro-aimant, des teintes très vives se remplacent les unes les autres, jusqu'à ce que, le champ ayant pris sa valeur définitive, on observe la teinte correspondant au retard définitivement acquis.

Majorana a également trouvé que la biréfringence est souvent accompagnée de dichroïsme : en prenant un liquide concentré, sous une épaisseur suffisante, on constate facilement ce dichroïsme par des procédés photométriques directs (1). Dans ces cas où le dichroïsme et la biréfringence s'observent à la fois, il a toujours remarqué que le rayon qui se propage le moins vite est celui dont l'absorption est la plus grande, règle qui est valable, comme on sait, pour un assez grand nombre de cristaux dichroïques. Dans d'autres liquides, Majorana a pu constater le dichroïsme seul, sans biréfringence sensible (2) : la vibration sortant du liquide reste alors polarisée rectilignement, mais elle n'est plus orientée à 45° des lignes de force : elle a tourné d'un certain angle par rapport à sa direction primitive, de façon qu'elle se rapproche de la direction de la composante la moins absorbée. Le sens dans lequel cette rotation s'effectue étant indépendant du sens du courant, Majorana appelle cette rotation résultant du dichroïsme *rotation bimagnétique* (3).

---

(1) MAJORANA, *Rendiconti Acc. Lincei*, t. XI, 1er sem. 1902, p. 536 et 539.
(2) MAJORANA, *Rendiconti Acc. Lincei*, t. XI, 2e sem. 1902, p. 90.
(3) Nous reviendrons plus tard sur les travaux de Meslin sur le dichroïsme magnétique.

La biréfringence (et aussi le dichroïsme) constatés dans ces expériences obéissent sans retard appréciable aux variations du champ magnétique qui les produit. Majorana n'observait pas non plus de résidu de l'un ou l'autre phénomène quand on annule le champ magnétique : par exemple, lorsqu'on supprime le courant excitant l'électro-aimant, cette suppression, qui se fait beaucoup plus rapidement, comme on sait, que l'établissement même du courant, fait disparaître aussitôt les teintes observées entre nicols croisés. Ewell (¹), dans un travail sur la biréfringence magnétique, se servait d'un électro-aimant alimenté par un courant alternatif, l'électro-aimant étant formé par un transformateur dont le noyau de fer feuilleté avait été fendu. Majorana lui-même a cherché directement (²) s'il y avait quelque retard appréciable entre la variation du champ magnétique et le phénomène optique correspondant ; il a trouvé qu'un tel retard n'existait pas, qu'une décharge de condensateur, par exemple, malgré sa durée si courte, suffisait pour provoquer l'apparition de la biréfringence.

Aussi Majorana a-t-il été naturellement conduit à rapprocher ces phénomènes de la polarisation rotatoire magnétique et du phénomène électro-optique de Kerr. C'est dans cette direction que Voigt a cherché à en donner une explication théorique (³).

Il y avait pourtant, à ce rapprochement, une difficulté sérieuse, empêchant qu'on puisse voir dans la biréfringence magnétique une propriété générale nouvelle des milieux soumis à l'action du champ magnétique : Majorana lui-même avait recherché en vain à la mettre en évidence dans des corps autres que l'hydroxyde ferrique colloïdal, et même dans des solutions véritables renfermant

(¹) EWELL, *Phys. Review*, t. XVII, 1903, p. 292.
(²) MAJORANA, *Rendiconti Acc. Lincei*, t. XI, 2ᵉ sem. 1902, p. 139.
(³) VOIGT, *Rendiconti Acc. Lincei*, t. XI, 1ᵉʳ sem. 1902, p. 505.

le fer à l'état vraiment dissous [1]. Ceux qui répétèrent ses expériences ne réussirent pas davantage, et remarquèrent comme lui l'importance énorme du choix de l'échantillon d'oxyde ferrique colloïdal. C'est ainsi que Denning [2], expérimentant sur des solutions toutes préparées ou en en faisant lui-même, dut faire un nombre considérable d'essais avant d'obtenir un résultat, et encore la biréfringence obtenue était-elle faible; tandis que le fer Bravais ancien lui donnait toujours les résultats si nets déjà signalés.

Les travaux de Schmauss [3] apportèrent à la solution de la question ainsi posée une contribution importante.

En étudiant, lui aussi, le fer Bravais, il signala d'abord certaines particularités nouvelles de la biréfringence magnétique; en premier lieu que le phénomène pouvait être mis en évidence sans analyseur, en examinant la lumière que le liquide diffuse comme la plupart des colloïdes [4],

---

(1) Majorana signale qu'il a trouvé une faible biréfringence avec une solution de chlorure ferreux; mais une partie du fer peut s'y trouver à l'état d'oxyde.

(2) DENNING, *Electrician*, t. LIII, 1904, p. 831.

(3) SCHMAUSS, *Drude's Annalen*, t. X, p. 658, et t. XII, 1903, p. 186.

(4) Le faisceau éclairant étant polarisé, comme d'habitude, à 45° des lignes de force, Schmauss regarde le liquide lui-même contenu dans la cuve en se plaçant de façon à recevoir la lumière qu'il diffuse dans une direction normale aux rayons incidents et inclinée de 45° sur les lignes de force du champ. Si la différence de marche est de plusieurs longueurs d'ondes, l'intérieur du liquide paraît traversé par des strates parallèles à la surface d'entrée (normale aux rayons incidents), alternativement claires et sombres, bordées de zones colorées si l'on éclaire avec de la lumière blanche, et d'autant plus serrées que le liquide est plus concentré et le champ le plus intense.

Cet aspect s'explique immédiatement si l'on se rappelle que la lumière diffusée dans une direction donnée par un liquide colloïdal a une intensité qui varie avec l'état de polarisation du rayon incident. On peut dire que la vibration du faisceau éclairant agit comme sa composante normale à la direction dans laquelle on observe. Or, à mesure que la vibration se propage dans le liquide aimanté, elle se déforme progressivement, devient circulaire, puis rectiligne à angle droit de sa direc-

puis que la température avait une influence très marquée, que la solution à biréfringence *négative* devenait *positive* lorsqu'on la chauffait au delà de 51° C., pour reprendre, après refroidissement, ses propriétés primitives.

Mais, surtout, Schmauss fit la remarque importante que les solutions, sur lesquelles Majorana expérimentait, étaient des solutions colloïdales, et il supposa que les particules ultramicroscopiques en suspension dans ces liquides devaient *s'orienter* sous l'action du champ magnétique. A l'appui de cette hypothèse, il trouva que, si l'on ajoute au fer Bravais un liquide visqueux comme la glycérine ou une solution de gélatine, le phénomène de Majorana s'établit et disparaît lentement; bien plus, si l'on ajoute à l'hydroxyde ferrique une solution tiède de gélatine assez concentrée, et qu'on laisse le mélange se prendre en gelée dans le champ de l'électro-aimant, la gelée obtenue reste biréfringente après qu'on a cessé d'exciter l'électro-aimant et quand on la retire d'entre les pièces polaires. De même, en faisant évaporer une goutte de fer Bravais sur une lame de verre dans un champ magnétique, le dépôt obtenu garde les propriétés d'une lame cristalline et rétablit vivement la lumière quand on le place, en l'orientant convenablement, entre deux nicols croisés.

D'après Schmauss, la variation parabolique de la biréfringence avec l'intensité du champ devait être attribuée à ce que le couple directeur agissant sur une particule doit croître lui-même comme le carré du champ. Il cherchait à rendre compte de l'inversion avec le champ, ou de l'inversion par élévation de température en admettant que le

---

tion primitive, puis de nouveau circulaire et ainsi de suite. Les variations d'intensité de la lumière diffractée révèlent, sans analyseur, ces changements successifs, identiques à ceux qu'éprouve une vibration pendant sa propagation dans un cristal. Il y a autant de strates qu'il y a de longueurs d'onde dans le retard correspondant à la biréfringence acquise par le liquide placé dans le champ.

liquide lui-même tenant les particules en suspension, est lui-même nettement magnétique, mais avec des lois de variations différentes en fonction du champ et de la température; il supposait dès lors que, pour une certaine valeur du champ, par exemple, les particules tournent d'un angle droit par rapport à leur position précédente.

Schmauss ne précisait pas la nature des actions s'opposant à l'orientation, même dans un champ faible, des particules au sein du liquide où elles paraissent tout à fait libres de se mouvoir. Il n'expliquait pas non plus les grandes différences présentées, au point de vue de la biréfringence magnétique, par les diverses préparations d'une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique.

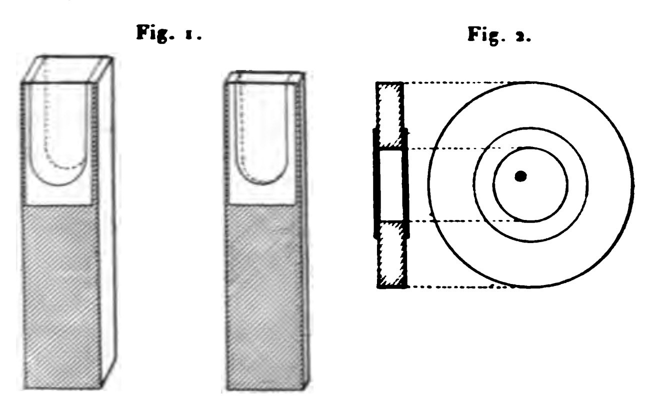
Nous nous sommes proposé, en entreprenant sur ce sujet des recherches expérimentales, d'examiner ces points et de rechercher si l'explication donnée par Schmauss du phénomène de Majorana pouvait être vérifiée et complétée. Si le phénomène était bien lié à la structure hétérogène des solutions employées, il perdait un peu de son intérêt général : mais il nous a semblé qu'en revanche il y avait là un moyen intéressant d'avoir quelques renseignements indirects sur ces particules ultramicroscopiques que renferment les liquides colloïdaux. On peut maintenant, comme on sait, *voir* ces particules, dans un certain nombre de cas, mais on ne peut pas les étudier directement, les *ultramicroscopes* qui permettent de les voir, ne pouvant fournir aucun renseignement sur leur forme et leur structure.

*Méthode expérimentale.* — Presque toutes nos expériences, sauf celles où un champ faible était suffisant, auquel cas nous nous somme servis d'aimants permanents ou de bobines parcourues par des courants, ont été faites avec un électro-aimant Weiss, construit par Carpentier, muni de pièces polaires terminées par des disques de $20^{mm}$ de diamètre, et dont la distance a été généralement de

$11^{mm},4$. Le champ sensiblement uniforme ainsi obtenu dans ces pièces polaires (non percées) a été mesuré soigneusement, pour une série de valeurs déterminées de l'intensité du courant magnétisant, avec la balance dont le principe a été indiqué antérieurement par l'un de nous [1]. A l'aide de la courbe construite pour une distance déterminée des pièces polaires, on pouvait déduire aussitôt la valeur du champ en gauss de la lecture de l'ampèremètre. On mettait dans tous les cas en série avec l'électro-aimant une résistance aussi élevée que possible, en prenant comme source une batterie d'accumulateurs en nombre suffisant : de cette façon, l'échauffement de l'électro-aimant faisait varier aussi peu que possible l'intensité du courant.

Les cuves renfermant les liquides à étudier étaient d'épaisseur beaucoup plus faible que celles employées jusqu'ici dans des recherches analogues : nous n'avons que rarement employé une épaisseur de $10^{mm}$ (*fig.* 1, *à gauche*).

Fig. 1. Fig. 2.



Le plus souvent les cuves étaient celles dont le schéma est indiqué *à droite* sur la figure 1 et épaisses de quelques

(1) *L'Éclairage électrique*, t. XXIV, 1900, p. 257.

millimètres seulement, parfois même de $0^{mm},5$. Ces cuves, qu'il est facile de découper soi-même dans une plaquette d'ébonite, étaient fermées [1] par des couvre-objets ou des lames minces de glace colléesà l'arcanson; ces cuves étaient vérifiées (avec l'appareil lui-même servant aux mesures de biréfringence) au point de vue de l'absence de trempe [2].

Nous avons évité, le plus souvent, de diluer les solutions étudiées : en les prenant concentrées, on n'a pas seulement l'avantage d'éviter les modifications qu'éprouve un liquide colloïdal quand on le dilue; on peut aussi employer précisément des cuves de peu d'épaisseur qui sont alors placées tout entières dans la partie uniforme du champ. Quand un liquide est trop coloré pour que des mesures soient possibles, il y a donc, on le voit, un double avantage à réduire l'épaisseur plutôt que la concentration du liquide.

Les mesures de biréfringence ont pu être faites dans certains cas par la méthode directe du prisme, comme on va le voir. Mais le plus souvent la méthode optique employée a été celle de Chauvin [3], avec cette différence que la radiation monochromatique provenait d'un arc au mercure. La lumière d'un arc au mercure (modèle de M. Dufour avec tube central de silice fondue) était rendue à peu près parallèle par un condenseur, puis filtrée par des liquides absorbants convenables [4], de façon que

---

(1) Pour éviter l'évaporation dans les expériences prolongées, on met au-dessus du liquide une couche d'huile.

(2) La figure 2 représente l'une des cuves qui ont servi pour l'étude des propriétés suivant les lignes de force du champ.

(3) Chauvin, *Ann. de la Fac. des Sc. de Toulouse*, 1889.

(4) On supprime la raie verte avec une cuve d'éosine; nous avons souvent supprimé cette cuve dans les mesures sur des liquides très foncés qui ne laissent pas passer du tout de lumière verte. Dans des mesures très précises, il faut en outre supprimer des rayons rouges qui ne sont pas tout à fait absents de la lumière de l'arc que nous employons.

l'on n'aie plus que la lumière correspondant à la raie jaune (ou plus exactement à l'ensemble des deux raies voisines) de longueur d'onde moyenne $578^{\mu\mu}$. L'emploi de cette radiation intense rend la méthode de Chauvin singulièrement commode et précise; l'un de nous avait déjà eu l'occasion, dans des expériences faites en collaboration avec M. Weiss, de constater que l'arc au mercure fournit des ressources précieuses dans les opérations polarimétriques.

Le faisceau de lumière jaune employé traverse successivement un polariseur dont la section principale est inclinée de 45° sur l'horizontale, la cuve placée dans l'électro-aimant dont les lignes de force sont horizontales, une lame quart d'onde dont l'une des lignes neutres est parallèle à la section principale du polariseur ([1]), et enfin un

---

([1]) Pour réaliser cette condition on fait tourner le quart d'onde qui reçoit normalement le faisceau éclairant, jusqu'à ce que l'égalité des plages observées à l'analyseur à pénombres soit rétablie. Pour pouvoir se dispenser de faire ce réglage chaque fois qu'on enlève le quart d'onde, il est commode de monter celui-ci sur une monture à charnière permettant de le remettre exactement en place en le rabattant sur le trajet du faisceau (Chauvin).

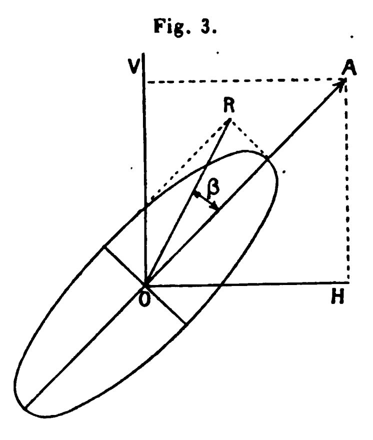
La lame dont nous nous servions n'était pas rigoureusement quart d'onde pour la lumière jaune de l'arc au mercure employé. On pouvait s'en apercevoir en tournant le polariseur après avoir réglé l'appareil. On voyait que l'égalité primitivement établie ne persistait pas, ce qui montrait que la vibration elliptique émergente n'avait pas une orientation tout à fait fixe. Nous avons examiné l'influence de cette cause d'erreur sur nos diverses mesures. Pour celles qui ont été faites normalement au champ magnétique, on voit facilement que cette cause d'erreur n'intervient pas du tout dans les mesures de dichroïsme et qu'elle n'intervient pas d'une façon appréciable dans les mesures de biréfringence, parce que l'erreur qui en résulte pour les angles $\beta$ est une fraction seulement de l'angle $\delta$, et que, dans presque tous les liquides étudiés, les angles $\delta$ sont beaucoup plus petits que les angles $\beta$.

Nous avons fait cette correction dans des mesures analogues faites parallèlement aux lignes de force du champ où cette fois les angles $\rho$ et $\varphi$ (*voir* la deuxième Partie) définissant la vibration elliptique à étudier étaient de même ordre de grandeur. A cet effet, nous avons fait tourner le polariseur d'angles connus, et mesuré, le quart d'onde étant

analyseur à pénombre formé d'une lame demi-onde de quartz ([1]) fixée sur un analyseur et tournant avec lui. Une petite lunette sert à observer le diaphragme portant cette lame, un viseur auxiliaire sert à mesurer les rotations sur le cercle divisé muni de verniers sur lequel est monté l'analyseur à pénombres.

On comprend alors immédiatement que, s'il y a biréfringence magnétique non compliquée de dichroïsme, la vibration incidente OA (*fig.* 3) a ses deux composantes

Fig. 3.




OH, OV absorbées de la même façon, mais il y a entre ces deux composantes une différence de marche Δ. Supposons qu'elle soit plus petite qu'une longueur d'onde. La vibration sortant du liquide est une vibration elliptique dont les axes sont précisément à 45° des lignes de force.

---

en place, les angles (environ cinq fois plus petits) dont il fallait faire tourner l'analyseur pour rétablir l'égalité des plages. Nous retranchions alors de l'ellipticité observée l'ellipticité apparente due à la rotation, en tenant compte de son signe.

([1]) L'angle de l'axe de cette lame et de la section principale à l'analyseur était de 105'. Cette lame était très sensiblement demi-onde pour la lumière employée, comme le montrait l'extinction possible de la plage correspondante et aucune correction n'était nécessaire de ce chef.

A la sortie du quart d'onde la vibration rectiligne est rétablie et prend alors la direction de l'une des diagonales, OR par exemple, du rectangle circonscrit à l'ellipse. Cette vibration a tourné d'un angle $\beta$ par rapport à la direction OA, dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de la biréfringence, l'orientation donnée au quart d'onde étant maintenue invariable.

On reconnaît aussitôt quel est le signe de la biréfringence correspondant à une rotation $\beta$ de sens déterminé en plaçant sur le trajet des rayons une lame mince biréfringente de signe connu, une lame (négative) de verre comprimé par exemple (où les vibrations parallèles aux lignes de pression se propagent plus vite que les vibrations perpendiculaires).

Quant à la grandeur de la biréfringence, on la déduit de l'angle $\beta$ mesuré par les relations

$$\Delta = \frac{\lambda\beta}{\pi}, \qquad n_e - n_0 = \frac{\lambda}{e}\,\frac{\beta}{\pi},$$

où $\lambda$ est la longueur d'onde, $e$ l'épaisseur du liquide, $n_e$ et $n_0$ les indices correspondant respectivement aux vibrations privilégiées OH, OV. Si la biréfringence est positive, $n_e > n_0$.

L'opération est ainsi réduite à une mesure polarimétrique : la précision avec laquelle on évalue l'angle $\beta$ dépend de la quantité de lumière disponible. Grâce à l'emploi de l'arc au mercure, on peut souvent, quand les liquides ne sont pas trop absorbants, déterminer les azimuts d'égalité à une ou deux minutes près, c'est-à-dire que le retard $\Delta$ est déterminé à quelques dix-millièmes de longueur d'onde près. Cette sensibilité était suffisante dans le cas actuel, à cause des légères variations inévitables de l'intensité du champ magnétique, de la température du liquide, etc.

Le même appareil peut servir, en enlevant simplement

le quart d'onde, à étudier la rotation bimagnétique de Majorana, c'est-à-dire le dichroïsme non compliqué de biréfringence qu'on constate avec certains liquides. Dans ce cas les deux composantes OH, OV (*fig.* 4) se propagent avec la même vitesse, mais ont, à la sortie du

Fig. 4.



liquide aimanté, des amplitudes différentes $h$, $v$. La vibration rectiligne émergente est alors une vibration rectiligne OB qui a tourné d'un angle $\delta$ par rapport à la vibration incidente OA.

Si le dichroïsme est positif, c'est-à-dire si les vibrations OH parallèles au champ sont plus absorbées que les autres, la vibration émergente se rapproche en tournant de la direction des vibrations verticales OV. Le rapport des amplitudes $\frac{v}{h}$ se déduit de l'angle $\delta$ par la relation évidente

$$\frac{v}{h} = \text{tang}(45^\circ + \delta).$$

La *différence relative* entre les intensités telle qu'elle apparaît avec un appareil dichroscopique est donnée par

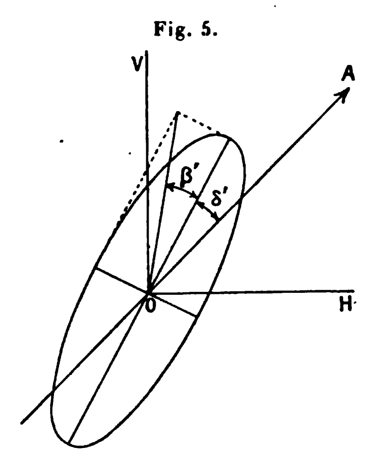
$$2\frac{v^2 - h^2}{v^2 + h^2} = 2\sin 2\delta.$$

Examinons maintenant le cas très fréquent où il y a à la fois biréfringence et dichroïsme et demandons-nous si

les méthodes précédentes sont encore applicables. Considérons d'abord le procédé à employer pour mesurer les biréfringences. La vibration elliptique qui sort du liquide (*fig.* 5) n'a plus un de ses axes dirigé suivant OA.

Désignons par $\delta'$ l'angle de son grand axe avec OA, par

Fig. 5.




tang $\beta'$ le rapport des axes. Ces quantités sont reliées aux deux inconnues $\Delta$ et $\frac{v}{h}$ qu'il s'agit de déterminer par les relations

$$(1) \qquad \frac{\operatorname{tang} 2\pi\Delta}{\lambda} = \frac{\operatorname{tang} 2\beta'}{\cos 2\delta'},$$

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{v^2}{h^2} = \dfrac{\operatorname{tang}^2\beta' + \operatorname{tang}^2(45^\circ + \delta')}{1 + \operatorname{tang}^2\beta' \operatorname{tang}^2(45^\circ + \delta')} \\ \text{ou} \\ 2\dfrac{v^2 - h^2}{v^2 + h^2} = 2\cos 2\beta' \sin 2\delta'. \end{array} \right.$$

La méthode qu'employait Chauvin, applicable lorsque l'ellipse est très aplatie (c'est-à-dire lorsque *la biréfringence est faible*), consistait à déterminer d'abord avec l'analyseur à pénombres, employé seul, l'orientation du grand axe de l'ellipse. On mesure ainsi l'angle $\delta'$ et l'on

peut comme le montrent les relations (2) admettre que cet angle $\delta'$ donne une mesure du dichroïsme suffisamment exacte lorsque cos 2 $\beta'$ est voisin de l'unité [1].

Pour mesurer ensuite le rapport des axes de l'ellipse Chauvin orientait les lignes neutres du quart d'onde suivant ces axes à l'aide d'un dispositif particulier qui lui permettait de rendre à volonté la monture du quart d'onde solidaire de l'analyseur; le quart d'onde lui-même était monté sur une charnière permettant de le relever ou de le rabattre à volonté sur le trajet du faisceau lumineux. Il ne l'interposait qu'après avoir fait tourner sa monture avec l'analyseur; le quart d'onde se trouvait alors correctement orienté et, en faisant tourner l'analyseur à pénombre seul, on mesurait l'angle $\beta'$.

Nous avons trouvé préférable de ne rien changer à la disposition précédemment adoptée pour la mesure de la biréfringence; c'est-à-dire que nous avons laissé le quart d'onde fixe avec une de ses lignes neutres dirigée toujours suivant la direction OA à 45° des lignes de force. Lorsque le *dichroïsme est faible*, l'analyseur à pénombres permet

(1) C'est par ce procédé que nous avons, dans quelques cas, étudié le dichroïsme de certains liquides. Lorsque la biréfringence était considérable, il se trouvait qu'elle était assez grande pour qu'on pût, en augmentant l'intensité du champ, donner à la différence de marche des valeurs voisines d'un multiple de $\lambda$ : on s'en apercevait à ce que les champs s'assombrissaient pour les valeurs correspondantes du courant. L'ellipse étant alors très aplatie, on pouvait, en élevant le quart d'onde, déterminer l'orientation du grand axe de l'ellipse, et par suite l'angle $\delta'$, sans être gêné par l'éclairement des plages de l'analyseur à pénombre. Ajoutons qu'on aurait pu, pour mesurer un faible dichroïsme accompagnant une forte biréfringence, déterminer d'abord celle-ci par le procédé décrit plus loin; puis compenser cette biréfringence en mettant avant la cuve un quart d'onde orienté suivant OA : on aurait fait tourner alors le *polariseur* de l'angle déterminé précédemment, tel que la lumière sortant du liquide fût polarisée rectilignement : on aurait, avec l'analyseur à pénombre, facilement déterminé son azimut dans tous les cas. Ce serait, comme on voit, un artifice analogue à celui qui a permis de mesurer la biréfringence quand le dichroïsme est très marqué (*voir* plus loin).

encore de déterminer un azimut d'égalité. L'angle dont il faut tourner pour l'obtenir représente encore exactement, comme s'il n'y avait pas de dichroïsme, la demi-différence de phase cherchée, et cela *quelle que soit la valeur de la biréfringence*. Il est facile de le montrer en étudiant ce qui se passe lorsqu'on interpose un quart d'onde sur le trajet d'un faisceau polarisé elliptiquement. Si la vibration elliptique incidente est définie par ses deux composantes OH, OV rectangulaires d'amplitudes $h$, $v$ présentant une différence de marche $\Delta$, et si l'on interpose un quart d'onde dont les lignes neutres sont à 45° des directions OH et OV, on obtient une nouvelle vibration elliptique dont le rapport des axes est $\frac{h-v}{h+v}$ et dont le grand axe fait avec l'une de ces lignes neutres OA un angle égal à la demi-différence de phase cherchée, soit $\frac{\pi\Delta}{\lambda}$ [1].

L'analyseur à pénombres permet de déterminer l'orientation de ce grand axe toutes les fois que l'ellipse sortant du quart d'onde est très aplatie, c'est-à-dire lorsque $h$ et $v$ ne diffèrent pas trop. Si le dichroïsme est trop marqué, on en est averti en constatant que les azimuts d'égalité se déterminent mal, les plages étant trop éclairées.

Nous n'avons guère rencontré de cas où le dichroïsme fût trop marqué pour que ce procédé ne fût pas appli-

---

[1] On établit immédiatement ces propositions en considérant séparément les deux vibrations rectilignes $h$ et $v$ et remarquant que chacune d'elles donnerait, si elle était seule, à la sortie du quart d'onde une vibration circulaire. Ces deux vibrations circulaires inverses, d'amplitudes proportionnelles à $h$ et $v$, donnent par leur superposition une vibration elliptique dont le rapport des axes a visiblement la valeur indiquée. Quant à la direction du grand axe, elle est telle que les rayons vecteurs qui correspondent aux deux vibrations inverses sont en coïncidence, et comme l'une des vibrations a, par rapport à l'autre, un retard de phase de $2\pi\frac{\Delta}{\lambda}$, les deux vecteurs se rencontrent dans une direction inclinée par rapport à OA d'un angle égal à $\pi\frac{\Delta}{\lambda}$.

cable. Lorsqu'il en était ainsi, la biréfringence elle-même était très notable; la méthode de Chauvin n'aurait pas pu être employée non plus, les azimuts d'égalité sans quart d'onde étant très mal déterminés avec l'analyseur à pénombres employé. Dans ces cas nous avons mesuré directement le dichroïsme en regardant au travers d'un biréfringent (prisme de Wollaston) les deux images au contact, polarisées parallèlement et perpendiculairement aux lignes de force, d'un diaphragme rectangulaire placé avant la cuve renfermant le liquide étudié et traversé par un faisceau intense de lumière naturelle. Avec un analyseur nous amenions à l'égalité les deux images inégales, et de l'azimut de l'analyseur nous déduisions immédiatement le rapport des intensités, et celui des amplitudes $h$ et $v$, sans que la biréfringence pût intervenir en aucune façon. Cette méthode directe est surtout applicable, comme on le sait, quand les deux images sont très inégales.

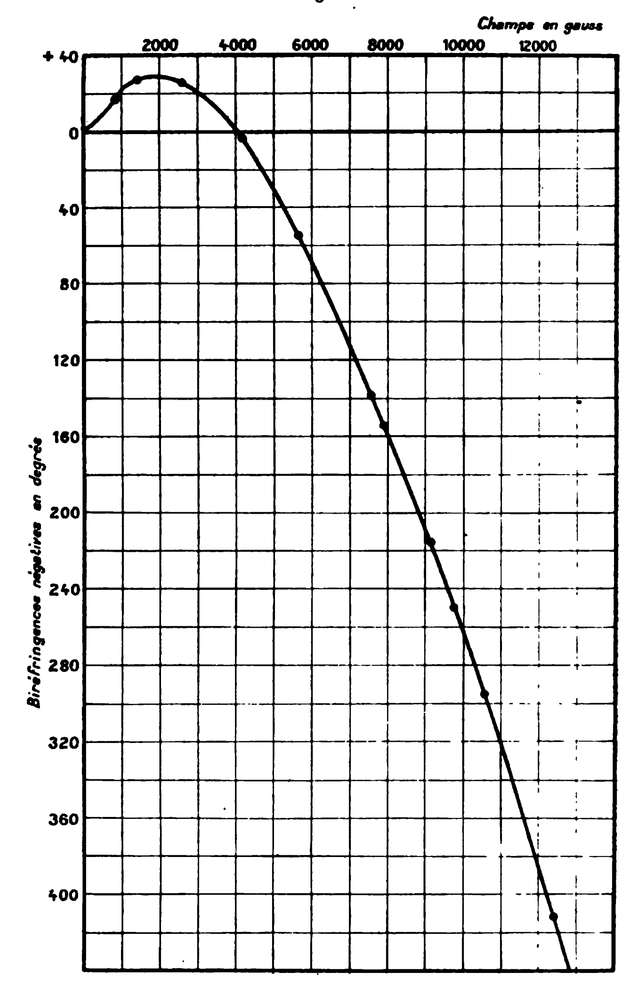
Une fois le dichroïsme ainsi mesuré, nous remettions en place le polariseur, le quart d'onde et l'analyseur à pénombres employés précédemment; nous donnions alors au polariseur, pour chaque valeur du courant employé, des azimuts tels que le dichroïsme fût compensé. Les deux composantes de la vibration elliptique parallèles et perpendiculaires aux lignes de force étant alors d'égale amplitude, on pouvait, pour mesurer la différence de phase, opérer tout à fait comme précédemment.

### ÉTUDE DU FER BRAVAIS ANCIEN.

Nous avons déjà dit que le fer Bravais de préparation ancienne était le liquide qui avait donné à Majorana les résultats les plus nets. Nous avons pu étudier un échantillon d'un tel liquide grâce à l'obligeance de M. Izarn qui a réussi à en découvrir un flacon dont la préparation remonte environ à 1882.

I. *Étude du liquide pris en bloc. Emploi du prisme.* — Nous avons d'abord examiné le liquide tel qu'il nous

Fig. 6.




était parvenu, c'est-à-dire agité par le transport qu'il venait de subir. La figure 6 représente les résultats ainsi obtenus. Les abscisses donnent les valeurs du champ en

gauss, les ordonnées les valeurs de $\beta$ (demi-différences de phase) évaluées en degrés. On voit qu'on retrouve ainsi exactement les résultats de Majorana. La biréfringence est très nette, malgré la faible épaisseur employée ($1^{mm}$). Les retards mesurés atteignent plusieurs longueurs d'onde, et l'on retrouve cette particularité signalée par Majorana de l'inversion, la biréfringence d'abord positive devenant négative à partir d'un champ voisin de 4000 unités.

La biréfringence négative observée dans des champs intenses est tellement marquée, que le liquide placé entre deux nicols croisés et éclairé par de la lumière blanche permet d'observer au spectroscope des franges de Fizeau et Foucault comme on les verrait avec une lame cristalline de quartz d'épaisseur comparable. Cela nous a suggéré *d'étudier directement la biréfringence par la méthode du prisme*. Cette expérience avait le grand intérêt qu'elle pouvait donner séparément les valeurs des deux indices ordinaire et extraordinaire acquis par la substance placée dans le champ magnétique, tandis que la méthode d'analyse déjà décrite permettant d'étudier la vibration elliptique émergente ne fournit de renseignements que sur la différence de ces valeurs.

L'expérience a confirmé ces prévisions : un prisme creux de 30° d'angle environ, de dimensions assez réduites pour prendre place entre les pièces polaires, a été rempli du colloïde, et l'on a observé au travers la réfraction de la lumière jaune de l'arc au mercure en examinant avec une lunette l'image déviée (au minimum de déviation) d'une fente éloignée. En lançant dans l'électro-aimant un courant suffisant pour donner un champ d'environ 16500 unités, on voit aussitôt la raie observée se dédoubler en deux composantes polarisées à angle droit. On vérifie que celle qui a le plus faible indice est formée par des vibrations parallèles aux lignes

de force ([1]); on remarque, de plus, que les intensités des raies sont légèrement différentes, et surtout que leur écart par rapport à la position qu'occupait la raie primitive n'est pas le même : la lunette était munie d'un réticule à vis micrométrique qui permet d'évaluer ces écarts. On trouve un déplacement de 39,8 divisions du tambour (moyenne des lectures) pour les vibrations parallèles aux lignes de force et un déplacement sensiblement moitié (21,3) pour les vibrations perpendiculaires. En remplissant ensuite le prisme avec de l'eau, on peut mesurer les déviations des diverses raies de l'arc au mercure et évaluer facilement les différences des indices qui correspondent aux deux images. Cette différence des indices était d'environ 0,002 avec le champ employé, et ce résultat est d'accord avec ce que l'on pouvait prévoir en extrapolant les résultats représentés par la figure 6, où le champ maximum employé n'avait été que de 12000 unités.

Ainsi se trouve résolue, dans le cas de ce liquide, la question, importante pour la théorie, des changements absolus subis par les deux indices principaux. Il est intéressant de rapprocher de ce résultat des mesures de Majorana relatives au dichroïsme du même liquide. Des résultats qu'il indique on peut déduire ([2]) que non seu-

---

([1]) Dans un champ d'une telle intensité, la biréfringence est, comme on l'a vu, négative.

([2]) Voici les résultats qu'il a obtenus avec du fer Bravais donnant une biréfringence négative de 12 longueurs d'onde dans un champ de 18000 unités. En prenant comme unité l'intensité du faisceau, polarisé ou non, observée en l'absence du champ magnétique, il trouve que cette intensité devient sous l'action du champ :

1,62 si l'observation est faite perpendiculairement aux lignes de force sans polariseur;
2,74 avec un polariseur laissant passer les vibrations parallèles au champ;
0,54 avec le polariseur tourné d'un angle droit;
0,56 en observant parallèlement aux lignes de force et sans polariseur.

Si l'on examine les trois premiers résultats, on trouve d'abord, comme

lement la vitesse, mais aussi l'absorption des deux vibrations principales diffèrent toutes deux, lorsque le champ est établi, de leur valeur primitive.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que c'est grâce à ces propriétés si marquées du fer Bravais ancien, signalées par Majorana, qu'une méthode directe aussi simple a pu être appliquée. Nous verrons bientôt qu'avec un autre liquide nous avons pu répéter la même expérience, et nous ajouterons qu'il nous semble que l'emploi du prisme pourrait être appliqué à l'étude de la même question dans le cas du verre comprimé, si l'on pouvait obtenir une compression uniforme du prisme. Fresnel (*Œuvres*, t. I, p. 713) a signalé le dédoublement des images observées dans ces conditions, mais n'indique pas la position des deux raies observées par rapport à la raie primitive. On pourrait retrouver ainsi le résultat que Kerr a obtenu par des méthodes interférentielles.

II. *Expériences vérifiant l'interprétation de Schmauss.* — Sur le même liquide nous avons fait aussi les expériences suivantes, qui viennent à l'appui de l'opi-

---

il fallait s'y attendre, que 1,62 est à peu près la moyenne de 2,74 et de 0,54. De plus, on constate ici encore que les changements opposés subis par les deux vibrations principales ne sont pas égaux en valeur absolue et que ce sont les vibrations parallèles aux lignes de force qui sont le plus modifiées dans leur absorption comme dans leur vitesse.

Enfin, si l'on examine le dernier résultat, on voit que, le nombre 0,56 étant peu différent de 0,54, l'absorption ne dépend pas de la direction dans laquelle la lumière se propage, mais de l'orientation de la vibration par rapport au champ. Dans la deuxième Partie (*Étude des phénomènes suivant les lignes de force*), nous aurons l'occasion de signaler cet assombrissement par l'action du champ avec un liquide à dichroïsme rectiligne négatif et le phénomène inverse avec un liquide positif.

La relation trouvée entre les indices principaux fait prévoir, comme nous l'a fait observer M. Fortin, que l'indice d'un tel colloïde, mesuré avec un faisceau de lumière naturelle se propageant suivant les lignes de force, doit augmenter quand on excite l'électro-aimant. On voit que l'expérience correspondante sur l'absorption a été faite par Majorana.

nion émise par Schmauss que le phénomène est dû aux granules en suspension dans le liquide.

Nous avons d'abord filtré ce liquide sur collodion par le procédé de Malfitano ([1]). Le liquide intermicellaire obtenu par filtration ne donnait pas la moindre biréfringence magnétique; au contraire, le résidu concentré resté sur le sac présentait une biréfringence magnétique énorme; il suffisait d'en ajouter une trace au liquide intermicellaire, de manière qu'il commence à diffuser un peu de lumière, pour lui redonner une biréfringence mesurable ([2]).

D'autre part, nous avons trouvé que, tandis que les colloïdes coagulés placés dans le champ magnétique sont inactifs (Majorana), il n'en est pas de même lorsqu'on produit la coagulation dans le champ. Une solution diluée a été additionnée d'une solution étendue de sulfate de cuivre placée, sans agiter autant que possible, au-dessus du colloïde : l'électrolyte diffuse peu à peu et la coagulation se produit, l'électro-aimant étant maintenu excité. On trouve que les plages du polarimètre indiquent que le liquide coagulé est encore biréfringent et que, de plus, cette biréfringence ne disparaît plus complètement lorsque l'on supprime le courant magnétisant. Par exemple, une biréfringence de [illegible]° donne un résidu qui est d'environ 3° et qui décroît lentement. Si l'on enlève même la cuve de l'électro-aimant et qu'on la remette en place, elle continue encore à agir sur la lumière polarisée; mais il suffit

---

([1]) [illegible] et M[illegible], *Les [illegible] et les [illegible]*, Paris, Masson [illegible]

([2]) [illegible] et renfermant [illegible] très peu [illegible] [illegible] pas [illegible]

d'agiter le liquide pour faire disparaître cette biréfringence résiduelle, et le champ est incapable de lui rendre cette propriété.

Ces expériences viennent, comme on le voit, à l'appui de celles de Schmauss, et montrent d'une façon certaine que la biréfringence magnétique est liée à la présence des granules et que ceux-ci doivent s'orienter dans le champ.

III. *Séparation spontanée, dans le liquide en repos, de plusieurs couches de propriétés différentes.* — Les expériences précédentes avaient été faites, comme on l'a dit, avec un liquide qui venait d'être agité dans le flacon qui le renfermait. Nous avons obtenu des résultats intéressants en l'étudiant à nouveau, après l'avoir laissé en repos dans le flacon pendant plusieurs mois. Les expériences faites dans ces conditions ont montré, d'une part, le rôle important joué par la structure ultramicroscopique du liquide; elles nous ont permis, d'autre part, de trouver une explication de cette inversion du signe de la biréfringence pour une certaine valeur du champ qui fait apparaître au premier abord le phénomène comme très compliqué.

Tout d'abord l'aspect même du liquide suffit à montrer qu'après un long repos il n'est plus homogène : les couches superficielles sont d'un rouge plus franc par transparence et diffusent moins de lumière, tandis que les couches profondes diffusent de plus en plus de lumière jaune et paraissent même troubles à la partie inférieure, où il se forme une sorte de dépôt.

Le liquide paraît donc s'être concentré du haut en bas. C'est ce que nous avons vérifié d'ailleurs en mesurant avec un réfractomètre d'Abbe l'indice de réfraction de différents échantillons de ce liquide pris à diverses hauteurs. En faisant la prise d'essai tout près de la surface libre, nous obtenons un indice 1,3410 ne dépassant

guère que de $\frac{1}{100}$ l'indice de l'eau (1,3326 à la température des expériences, 22°). Au contraire, des prises faites plus bas donnent pour l'indice des valeurs 1,3443, 1,36 et 1,38 environ vers le fond du flacon, la courbe limite devenant d'ailleurs moins distincte au fur et à mesure que le liquide devient plus trouble.

L'examen à l'ultramicroscope montre que les granules en suspension dans ce liquide colloïdal ne sont pas identiques dans les prises d'essai faites à différentes hauteurs. Avec les couches superficielles du liquide, une préparation éclairée sur fond noir à l'aide de notre appareil ne laisse d'abord apercevoir les granules que d'une façon indistincte : on voit seulement que le champ n'est pas homogène, et une sorte de fourmillement indique la présence des particules qui s'y meuvent rapidement ; il faut attendre quelques instants pour que la préparation s'amincisse (la plus grande partie du liquide étant attirée vers les bords du morceau de mica qui sert de couvre-objet) et que l'on puisse distinguer les grains les uns des autres.

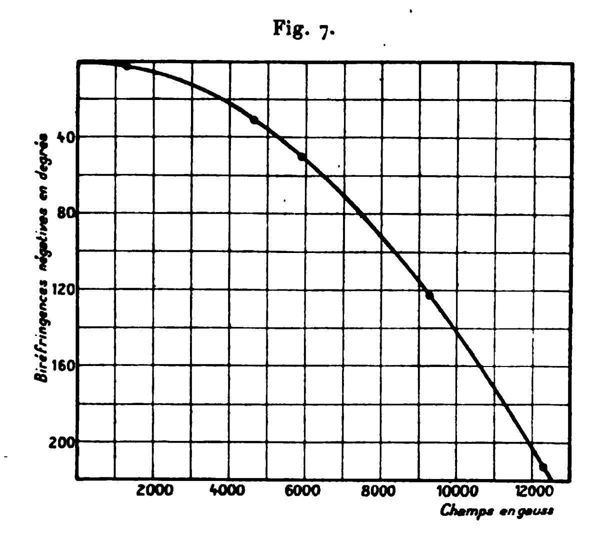
Si, au contraire, on fait une préparation avec les couches profondes du liquide, et surtout si l'on fait une prise d'essai au fond même du vase, on voit que les points brillants qui correspondent à chaque grain sont beaucoup plus faciles à voir ; ils ont en effet plus d'éclat, ce qui indique qu'ils doivent être plus gros. Dans le cas où le liquide a été puisé au fond du vase, les grains sont même assez gros pour que l'on puisse, en éclairant par transparence à la façon habituelle, apercevoir, sinon les grains eux-mêmes d'une façon distincte, du moins le fourmillement que produit le mouvement brownien. Les dimensions des grains situés à la partie inférieure du liquide se rapprochent donc des dimensions microscopiques.

Il est bon de noter, car nous verrons qu'il y a des liquides qui se comportent autrement, que les particules ainsi mises en évidence dans le fer Bravais sont animées

de mouvements browniens très vifs et *persistants*. Il y a bien des granules qui viennent se fixer sur les parois limitant la préparation ; mais, même lorsque celle-ci est mince ([1]), on en voit toujours qui continuent à s'agiter vivement dans le champ du microscope.

Si l'on étudie maintenant avec l'appareil à pénombres décrit précédemment les propriétés magnéto-optiques des divers échantillons ainsi prélevés dans le liquide, on trouve qu'elles diffèrent beaucoup. Non seulement, comme il était facile de le prévoir, le liquide devient de plus en plus *actif* à mesure qu'on fait les prises d'essai de plus en plus bas, mais la loi de la variation de cette biréfringence avec le champ se modifie, elle aussi.

Fig. 7.




Les parties superficielles du liquide étudiées sous une

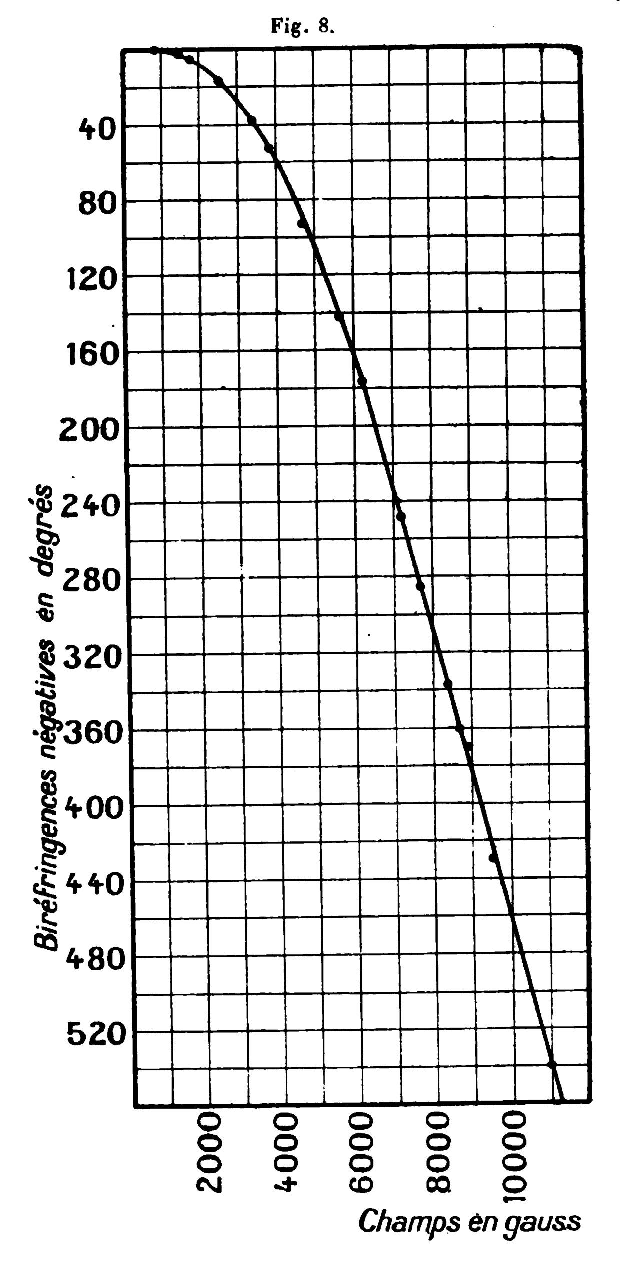
([1]) Lorsqu'on éclaire de façon que la réflexion totale se fasse à la partie inférieure de la couche (*Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, p. 45), auquel cas la couche éclairée devient extrêmement mince, on n'aperçoit avec ce liquide que des grains fixés sur la paroi.

épaisseur de $1^{mm},1$ ont donné les résultats représentés par la figure 7. Les biréfringences, ou plutôt les valeurs de l'angle $\beta$ correspondant, sont mesurées en degrés. On remarque que les valeurs de $\beta$ n'ont guère dépassé 200° pour le champ employé; mais on constate ce fait très remarquable *qu'il n'y a plus trace d'inversion*. La courbe qui représente les variations est à peu près une parabole (c'est la loi que Majorana indiquait en faisant abstraction de l'inversion qui compliquait ses courbes). Cependant, on trouve que la biréfringence varie un peu moins lentement que le carré du champ : le rapport $\frac{\beta}{H^2}$ décroît de 1,55 pour un champ de 3000 unités à 1,42 environ pour le champ de 12000. Nous verrons tout à l'heure que nous avons précisément cherché en employant des champs plus intenses si la loi de Majorana est valable ou non. Pour le moment nous retiendrons simplement de l'examen de cette courbe qu'elle ne contient dans l'intervalle des champs employés ni inversion ni point d'inflexion.

Si l'on étudie le liquide puisé plus profondément dans le vase, on trouve que la biréfringence devient plus nette, mais sa loi de variation avec le champ n'est d'abord pas changée sensiblement. C'est ainsi que la courbe de la figure 8 représente, à la même échelle, des mesures faites sur le liquide puisé vers $6^{mm}$ environ au-dessus du fond du flacon. La biréfringence négative atteint ici, on le voit, plusieurs longueurs d'onde (¹). Dans ce cas encore, il n'y a pas d'inversion : on ne voit pas, en effet, en lançant dans l'électro-aimant des courants faibles, les plages de l'analyseur à pénombres employé indiquer une biréfringence positive sensible. Cependant l'aspect même de la courbe

(¹) Certains points de cette courbe, en particulier ceux qui se rapportent aux champs les plus élevés, ont été obtenus en notant les valeurs du courant pour lesquelles la biréfringence est un multiple de $\lambda$.

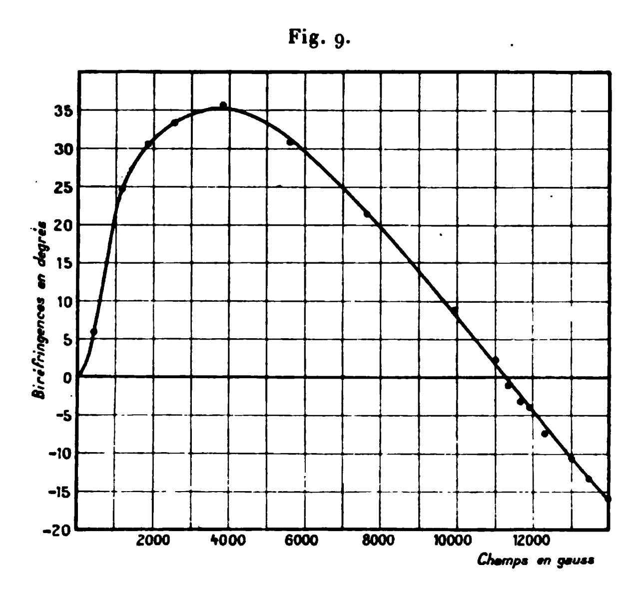
Fig. 8.


40
80
120
160
200
240
280
320
360
400
440
480
520
Biréfringences négatives en degrés
2000
4000
6000
8000
10000
Champs en gauss

au voisinage immédiat de l'origine suffit à faire reconnaître qu'elle n'est pas parabolique, et les rapports des valeurs $\frac{\beta}{H^2}$ montrent que la loi de variation est plus compliquée.

Si, enfin, l'on examine le liquide pris tout à fait au fond du flacon, qu'on est obligé de diluer avec de l'eau distillée pour pouvoir l'observer sous la même épaisseur, on obtient la courbe représentée par la figure 9 qui montre

Fig. 9.




que cette fois la biréfringence positive existe au début et qu'elle est extrêmement marquée. On remarquera qu'il y a encore inversion, mais qu'elle ne se produit que dans les champs plus intenses dépassant 11 000 unités, de sorte que la partie la plus importante de la courbe correspond à des biréfringences positives.

Cette propriété suggère immédiatement une explication de l'inversion. On est, en effet, conduit à l'attribuer à l'existence dans le liquide de deux sortes de particules, les unes à biréfringence purement positive, les autres à

biréfringence purement négative, les lois de variation de ces biréfringences étant différentes pour les deux sortes de particules et les grosseurs des particules n'étant pas non plus les mêmes. Les particules à biréfringence négative existent seules dans les parties supérieures du liquide : on connaît la loi de variation de leur biréfringence en fonction du champ; elle est représentée par la courbe à peu près parabolique de la figure 7. Quant aux particules à biréfringence positive qui sont les plus grosses et qui se concentrent au fond du flacon, nous ne les avons pas isolées, puisque la figure 9 montre encore une partie négative. On pourrait le faire par des séparations fractionnées, prolongées pendant un temps suffisant, si l'on disposait de quantités assez grandes de liquide. C'est donc une hypothèse que nous faisons en admettant que la courbe qui représente cette biréfringence est différente de celles qu'on obtient avec les liquides purement négatifs et qu'à partir d'une valeur assez faible du champ elle ne s'élève plus que lentement. Nous verrons plus loin que certains liquides colloïdaux d'hydroxyde ferrique donnent une courbe présentant nettement une sorte de saturation (voir *fig.* 15). Il n'est pas nécessaire d'admettre que la courbe soit identique à celle à laquelle nous faisons allusion. La saturation (ou plus exactement la variation lente avec le champ) pourrait avoir lieu pour des champs plus intenses sans qu'on cesse d'obtenir en combinant les deux courbes positive et négative la courbe à inversion qu'a donnée l'expérience.

Les courbes 7 et 8 montrent que les particules à biréfringence négative se concentrent, elles aussi, dans les parties profondes du liquide. La partie de la courbe voisine de l'origine entre 0 et 1000 unités environ dans la figure 8 (liquide pris à $6^{mm}$ du fond), qui se confond presque avec l'axe des champs, s'explique par l'intervention des particules à biréfringence positive qui se trouvent

déjà dans l'échantillon puisé à cette profondeur. Ce méplat dans la courbe nous apprend que *pour des champs aussi faibles* la loi de variation ne diffère pas beaucoup pour les particules positives et négatives.

L'explication que nous proposons pour l'inversion rend compte aussi des faits trouvés par Majorana et par Schmauss relativement au rôle de la dilution et de la température. Majorana a trouvé que la dilution ne changeait pas la valeur du champ d'inversion d'un liquide donné; dans notre façon de voir, elle ne modifierait pas, au moins au début, les deux sortes de particules en présence. D'autre part, Schmauss a trouvé que la température modifie le champ pour lequel l'inversion a lieu : cela s'explique en admettant que la température a une action différente sur les particules de grosseur différente, et l'on peut même prévoir que les particules plus grosses à biréfringence positive doivent être moins affectées que les particules à biréfringence négative plus petites, que le champ d'inversion doit donc s'élever au fur et à mesure que la température s'élève, et cela indépendamment de la dilution du liquide : c'est précisément ce qu'a observé Schmauss.

IV. *Expériences sur le dichroïsme montrant l'existence de deux sortes de particules.* — Schmauss avait, il est vrai, essayé d'expliquer les faits précédents en admettant qu'il y a une seule sorte de particules, mais que celles-ci peuvent, à une température donnée, pour une certaine valeur du champ changer plus ou moins brusquement leur orientation; toutefois, il n'avait guère précisé les raisons de ce changement. Il faisait jouer au magnétisme du liquide dans lequel les particules sont plongées un rôle important, et cela à tort à notre avis, parce que le liquide extrait par filtration ne renferme que très peu de fer dissous. On aurait pu imaginer d'autres explications; supposer, par exemple, que les particules se comportent

comme ces cristaux renfermant des impuretés ferrugineuses, qui, suspendus dans un champ magnétique, tournent brusquement d'un angle droit pour une certaine valeur du champ (¹). Mais non seulement le fait que l'on peut séparer des autres des liquides à biréfringence purement négative, mais d'autres raisons encore viennent à l'appui de notre hypothèse du mélange de deux sortes de particules. Nous les avons trouvées en examinant le dichroïsme des liquides précédents. Ce dichroïsme, comme nous l'avons indiqué, avait été constaté par Majorana en examinant directement ou à travers un analyseur la lumière transmise par le liquide placé dans le champ. C'est sur ce liquide qu'il avait remarqué que le signe du dichroïsme obéissait à la règle d'après laquelle, de deux vibrations, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire aux lignes de force, celle qui est le plus absorbée est celle qui se propage le plus lentement. Ces observations avaient été faites sur un liquide à inversion, et il trouvait qu'en passant d'un champ faible à un champ intense, le signe de dichroïsme s'intervertissait. Dans les champs intenses, mais dans ceux-là seulement, le dichroïsme est assez marqué pour qu'il ait pu le mesurer par une opération photométrique.

Avec un liquide purement négatif, séparé comme nous l'avons dit, nous avons fait quelques observations sur le dichroïsme sans étudier d'une façon exacte sa variation avec le champ, car une semblable étude ne pourrait être précise que si l'on compensait avec soin les biréfringences (*voir* p. 161). Nous avons simplement dans notre appareil enlevé le quart d'onde et déterminé les azimuts d'égalité des deux plages en choisissant les valeurs du courant pour lesquelles la biréfringence était voisine d'un nombre entier de longueurs d'onde. L'échantillon avait été

(¹) STRENG, *Neues Jahrb. f. Mineralogie*, t. I, 1882.

puisé à $12^{mm}$ du fond du flacon et l'épaisseur était de $1^{mm},1$. Nous avons obtenu ainsi les valeurs *approximatives* suivantes des angles δ :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Champs..... | 950 | 8400 | 10450 | 12150 | 14700 |
| δ.......... | 0°38′ | 3°53′ | 5°58′ | 8°36′ | 11° |

Les vibrations verticales perpendiculaires aux lignes de force sont les plus affaiblies, et la règle de Majorana s'applique.

Mais, en faisant également des mesures de dichroïsme sur le liquide à inversion (provenant d'une prise d'essai faite au fond du flacon) dont la biréfringence était représentée par la courbe 9, nous avons trouvé que, sauf pour des valeurs du champ comprises dans un intervalle assez restreint, cette règle ne s'applique plus; nous avons vu aussi que *les champs pour lesquels on constate l'inversion de la biréfringence et du dichroïsme ne coïncident pas* (¹). Le champ d'inversion de la biréfringence étant vers 11250 unités, celui du dichroïsme est vers 10450 unités. Il n'existe donc pas de valeur du champ pour laquelle les deux phénomènes s'annulent à la fois, comme on devrait s'y attendre si l'on admettait que les particules changent d'orientation. Au contraire, cette différence entre les deux champs d'inversion et l'exception vis-à-vis de la règle de Majorana ne peuvent surprendre si l'on admet que l'on a affaire à un mélange de deux liquides de propriétés opposées.

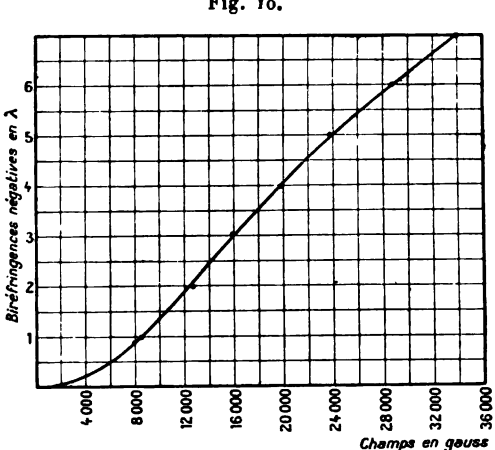
V. *Étude d'un liquide purement négatif dans des champs intenses.* — Puisque le fer Bravais est un mélange de deux liquides, ayant des propriétés opposées et que l'on peut isoler l'un d'eux, nous avons complété notre

(¹) On verra plus loin (p. 191) que le même résultat a été obtenu avec un autre liquide à inversion, et que nous nous sommes alors assurés que les défauts de l'appareil et les variations de la température n'intervenaient pas.

étude en recherchant si, sur ce liquide plus simple, la loi de Majorana relative à la variation de la biréfringence avec l'intensité du champ était exacte ou non ([1]).

Nous avons déjà vu que, lorsqu'on employait des champs de l'ordre de ceux dont s'est servi Majorana, les rapports des biréfringences aux carrés des champs paraissaient bien décroître d'une façon systématique. Il était donc naturel de chercher à doubler par exemple la valeur des champs employés pour voir si le désaccord irait en s'accentuant. L'électro-aimant dont nous disposions ne nous

Fig. 10.




permettait guère de les obtenir qu'en réduisant énormément les dimensions de l'entrefer. Cela aurait obligé à construire des cuves très petites pour contenir le liquide à étudier; il aurait fallu par exemple, si l'on avait voulu dépasser 30000 unités, ne leur donner guère plus de $1^{mm}$ ou $2^{mm}$ de largeur totale. Nous avons pu au contraire très commodément faire cette recherche en utilisant un gros électro-aimant que M. P. Weiss venait de faire construire pour l'Institut de Physique du Polytechnicum de Zurich.

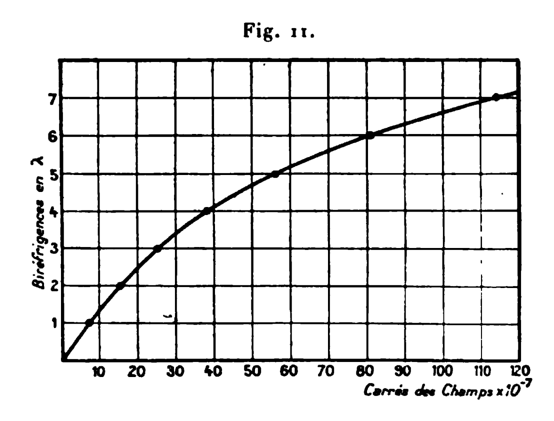
([1]) *Soc. de Phys.*, séance du 16 nov. 1906.

M. Weiss décrira ultérieurement lui-même cet appareil dans la construction duquel il a apporté de nouveaux perfectionnements.

Grâce à son obligeance et à sa collaboration (les mesures de champs ont été faites par lui), nous avons obtenu aussitôt, en utilisant la méthode des multiples de $\lambda$, la courbe représentée par la figure 10 où le champ maximum a été voisin de 35000 unités. Cette courbe se rapporte précisément à un échantillon pris au voisinage de la surface du liquide maintenu depuis longtemps en repos, et doit par conséquent être considérée comme complétant la courbe de la figure 7 [1].

Le résultat a été très net. La courbe d'allure parabolique que l'on observe jusqu'à 16000 unités environ se déforme ensuite, présente un point d'inflexion, puis s'élève beaucoup moins rapidement. Le fait que la loi de Majorana est alors en défaut saute aux yeux si l'on construit, comme on l'a fait dans la figure 11, la courbe représentant

Fig. 11.




la biréfringence en fonction des *carrés* des champs. On voit que cette courbe ne peut être assimilée à une droite

[1] La cuve avait 5mm,5 environ de largeur et l'épaisseur traversée par les rayons était 2mm,9.

pour des champs supérieurs à 20000 unités. Le champ maximum utilisé par Majorana n'était que de 20000 unités.

Ce résultat pouvait être prévu si l'on admet que la biréfringence dépend de l'orientation des particules. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Nous préviendrons dès à présent que dans la suite, quand nous parlerons de biréfringence à variation parabolique, il restera bien entendu que cette loi de variation n'est valable que dans la limite des champs utilisés et serait probablement en défaut si l'on employait des champs suffisants.

### EXPÉRIENCES AVEC D'AUTRES SOLUTIONS D'HYDROXYDE FERRIQUE.

I. *Fer Bravais de préparation récente.* — Le fer Bravais de préparation récente donne, comme l'avait observé Majorana, une très faible biréfringence positive.

Nous en avons étudié deux échantillons sous une épaisseur de $1^{mm},1$. L'un de ces échantillons avait été vraisemblablement préparé depuis fort peu de temps (biréfringence *positive* 36′ dans un champ de 11900 unités) [1]; un autre était probablement plus ancien (biréfringence *positive* 2°11′ dans un champ de 12400 unités); le troisième était préparé depuis au moins 4 ans (indice de réfraction 1,355; biréfringence positive 9°23′ dans un champ de 12400 unités). La biréfringence positive semble donc s'accentuer avec le temps; mais, même avec le dernier liquide, elle reste au moins 40 fois plus petite en valeur absolue qu'avec le liquide négatif très ancien.

Nous avons étudié sur le liquide qui donnait une biréfringence de 2°11′ l'effet d'un chauffage plus ou moins prolongé en plaçant dans une étuve des tubes de verre

---

[1] Ce colloïde est assez concentré; $5^{g},247$ de liquide ont laissé un résidu d'environ $0^{g},40$ difficile à sécher et se réhumectant à l'air à l'encontre de ce qui passe pour le fer Bravais très ancien.

scellés [1] renfermant des prises d'essai et en étudiant la biréfringence après refroidissement complet.

Nous ne rapporterons ici que les expériences faites avec des échantillons chauffés à une température voisine de 100°. *On trouve que les propriétés magnéto-optiques du liquide s'accentuent très nettement par le chauffage.* Lorsque ce chauffage n'est pas trop longtemps prolongé, la biréfringence reste positive, elle croît régulièrement à mesure qu'on chauffe plus longtemps. Le liquide chauffé pendant 30 minutes donne une valeur de $\beta = +5°34'$; pendant 1 heure : $+9°19'$; pendant 2 heures : $+18°15'$; et enfin pendant 4 heures : environ $+80°$. (Nous verrons que, dans ce dernier cas, elle est plus difficile à mesurer avec précision.) Le liquide est donc environ 37 fois plus actif que celui dont on est parti. Il est pourtant encore moins actif que le fer Bravais très ancien (environ 5 fois moins), mais il l'est assez pour que nous ayons pu répéter avec lui l'expérience du prisme décrite plus haut (page 165). Cette fois, les déviations de la raie observée ne sont plus assez grandes pour qu'on puisse les mesurer avec quelque précision; mais on constate cependant ici encore que les deux vibrations privilégiées se comportent d'une façon différente, et que la variation (qui est ici un accroissement) de l'indice correspondant aux vibrations parallèles aux lignes de force est plus grande que la variation subie par les vibrations perpendiculaires.

Quand le liquide n'a été chauffé que 2 heures par exemple, les mesures de biréfringence sont faciles, et l'on peut étudier la variation avec le champ. C'est avec un semblable échantillon que nous avons obtenu la courbe très régulière représentée par la figure 12 qui, *dans l'é-*

---

[1] Pour voir si les modifications étaient dues à une réaction chimique où intervenait le verre du tube, nous avons fait le chauffage dans un tube de quartz fondu mis à notre disposition par M. Dufour. Les résultats ont été les mêmes.

*tendue des champs employés ici,* se confond presque avec une parabole.

Quand le chauffage est prolongé plus longtemps, pendant 4 heures par exemple, les mesures sont plus difficiles

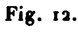
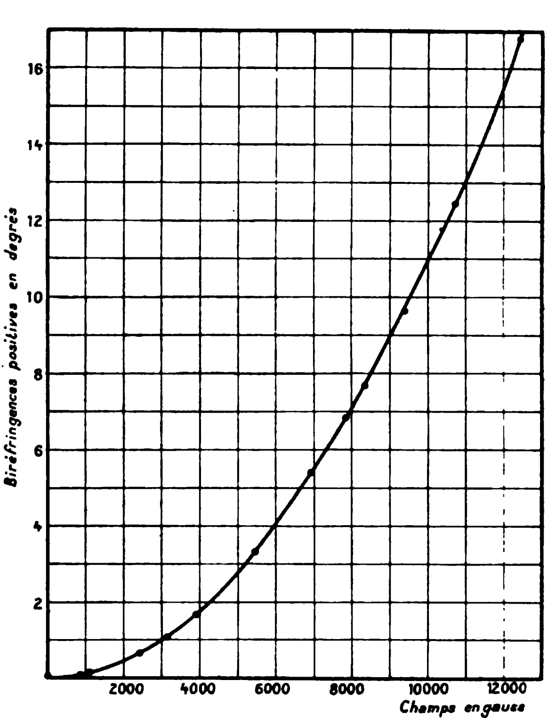


Fig. 12.




et ne donnent pas des nombres constants ; pour un même champ, les résultats obtenus vont en croissant d'une façon continue, même si l'on a soin d'interrompre le courant après chaque mesure ; cette influence du temps n'avait été observée avec aucun des liquides étudiés précédemment. De même, à l'encontre de ce qui avait toujours été observé jusqu'ici, la biréfringence ne disparaît

que lentement quand on interrompt le courant. En outre, les diverses prises d'essai ne donnent pas des résultats identiques, les échantillons puisés au fond des récipients étant plus actifs. Si l'on ajoute enfin que les variations de la température changent nettement les résultats obtenus dans des expériences par ailleurs comparables, en diminuant les biréfringences lorsqu'elle s'élève, on comprend qu'on ne puisse faire des mesures précises avec un tel liquide et déterminer avec exactitude la loi de variation avec le champ.

L'aspect et les propriétés du liquide sont nettement modifiés par le chauffage, le liquide chauffé étant manifestement plus trouble et diffusant plus de lumière, et la lumière diffusée qui provient alors de couches moins profondes du liquide devenant en même temps plus jaune. En même temps, le liquide devient de plus en plus visqueux, cette propriété étant déjà très marquée pour le liquide chauffé 4 heures.

L'examen à l'ultramicroscope montre des changements très nets produits par le chauffage; le liquide primitif rouge brun par transparence n'est pas résoluble; mais, à mesure que le chauffage est plus prolongé, les granules apparaissent et deviennent de plus en plus visibles; ils doivent donc devenir de plus en plus gros, et précisément nous avons trouvé qu'ils commencent à tomber. Nous voyons ici encore que la grandeur de la biréfringence dépend de la grosseur des grains.

Nous avons encore vérifié sur ce liquide chauffé 4 heures que la biréfringence est liée à la présence des granules en le filtrant sur collodion ([1]). Le résidu resté sur le sac présente une biréfringence *positive* considérable (avec un dichroïsme très marqué obéissant à la loi de

---

([1]) Cette opération a été faite sur un liquide chauffé 2 mois auparavant.

Majorana), et certainement on a ici un liquide *positif* plus actif que le vieux fer Bravais; mais ce résidu est encore plus difficile à étudier que le liquide d'où l'on est parti. Dès qu'on a fait passer le courant dans l'électro-aimant et constaté la biréfringence, on trouve qu'en supprimant le champ, les plages ne s'assombrissent plus et qu'on ne peut plus déterminer de zéro; il faut pour arriver à ce résultat brasser le liquide. Mais, si l'on répète l'expérience plusieurs fois et qu'on attende quelques heures (sans que l'électro-aimant soit excité), on trouve que le liquide dépolarise la lumière et qu'on ne peut plus ramener au zéro, même en agitant.

L'examen au microscope donne la raison de cette propriété; le liquide renferme maintenant un très grand nombre de particules microscopiques, assez grosses pour avoir une forme définie et qui rétablissent nettement la lumière quand on observe entre deux nicols croisés.

Les agrégats qui se sont ainsi formés se voient très bien quand on emploie un objectif à immersion et un grossissement de 1000 à 1500; la préparation prend alors un aspect qui rappelle un peu celui d'une préparation minéralogique; les particules biréfringentes qu'on distingue en assez grand nombre dans le champ n'ont ni faces ni arêtes définies, mais se comportent au point de vue des propriétés optiques comme de véritables cristaux, chaque fragment possédant des lignes neutres qui varient de l'un à l'autre. On a ainsi obtenu quelque chose d'analogue à une bouillie cristalline à la formation de laquelle le champ magnétique a certainement contribué.

De semblables modifications du liquide et sans doute aussi la formation de particules biréfringentes analogues s'observent lorsque, au lieu de filtrer le liquide, on l'abandonne à lui-même pendant qnelques mois. Non seulement les particules se concentrent à la partie inférieure du liquide, dont les propriétés deviennent alors analogues à

celles du résidu obtenu par filtration, mais peu à peu le colloïde se sépare du liquide intermicellaire jaune pâle avec une surface de séparation assez nette, comme il arrive dans une coagulation en masse. En agitant le liquide, on remet les particules en suspension.

II. *Inversion par chauffage prolongé.* — Revenons maintenant aux liquides examinés après le chauffage et qui n'ont pas été concentrés par filtration ou autrement.

En maintenant la température de 100° pendant un temps plus long, 20 heures par exemple, on obtient des liquides de plus en plus visqueux dont la couleur jaune devient de plus en plus franche, qui renferment certainement des grains plus gros, car on commence à apercevoir, en éclairant par transparence, un fond granuleux. En éclairant sur fond noir, les granules, qui sont maintenant très distincts, ont des mouvements browniens qui possèdent une propriété curieuse. Très vifs lorsqu'on vient de faire la préparation, ces mouvements se calment tout à fait en moins d'une minute, et les granules deviennent immobiles, comme si l'on avait affaire à un colloïde coagulé. Mais, si l'on agite la préparation en faisant par exemple glisser le couvre-objet sur la lame, on voit que la coagulation n'a pas eu lieu, car les mouvements browniens reprennent leur activité primitive qui disparaît de nouveau au bout de quelques instants. Ces liquides ont encore cette propriété curieuse : si on les observe par transparence entre nicols croisés, on trouve qu'ils deviennent biréfringents pendant qu'on les agite; l'épaisseur d'une préparation microscopique ordinaire est suffisante; lorsque, dans une telle préparation, on fait glisser le couvre-objet dans son plan suivant une direction inclinée à 45° sur les sections des nicols, on voit le champ s'éclairer vivement. On sait que cette propriété appartient aussi à un assez grand nombre de liquides organiques (vernis, gommes, etc.); mais on

ne la met en évidence qu'avec des épaisseurs beaucoup plus grandes ([1]).

On ne peut évidemment étudier les propriétés magnéto-optiques de tels liquides qu'en les diluant. Nous avons fait sur eux peu de mesures, mais celles que nous avons faites nous ont montré qu'un chauffage prolongé a pour conséquence le changement de signe de la biréfringence. De positive elle devient négative.

Ces liquides présentent aussi un dichroïsme de signe inverse à celui que présentaient les liquides positifs et par conséquent d'accord avec la règle de Majorana. Ce dichroïsme rend des mesures précises difficiles. Notons cependant qu'un liquide fortement dilué ([2]) nous a donné les valeurs approximatives suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Valeur du champ en gauss. | 8800 | 10300 | 12000 | 14800 |
| Dichroïsme.............. | — 5°,5 | — 7° | — 8°,25 | — 10° |

On ne constate pas d'inversion dans les champs faibles.

On peut donc dire qu'en chauffant on donne au liquide des propriétés magnéto-optiques qui le rapprochent du fer Bravais de préparation ancienne quoique l'ensemble des propriétés physiques l'en distingue encore nettement.

Quand on abandonne ces liquides à eux-mêmes, ils prennent, comme ceux dont nous avons parlé plus haut, l'aspect d'un colloïde coagulé en masse ; il faut noter toutefois que le liquide qui surnage est dans ce cas tout à fait incolore.

III. *Autres solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique.* — Si l'on dialyse sur papier parchemin des solutions de chlorure ferrique, on obtient des liquides qui présentent, comme le fer Bravais de préparation récente, une faible biréfringence positive. C'est le cas du fer dialysé du com-

([1]) *Voir* De Metz, *La double réfraction accidentelle dans les liquides.* Collection *Scientia,* Gauthier-Villars, 1906.

([2]) Ce liquide avait été chauffé depuis assez longtemps (10 mois).

merce avec lequel les phénomènes sont souvent à peine sensibles. Il faut rapprocher cela du fait que les granules qui y sont contenus doivent être très petits, car ces liquides ne sont pas ou sont très difficilement résolubles. Ici encore, le chauffage augmente à la fois la grosseur des grains et la grandeur de la biréfringence. Ainsi, un tel liquide, d'indice 1,343 pour la raie D, ne donnait qu'une biréfringence à peine sensible ($\beta = 4'$ pour une épaisseur de $1^{mm}$ et un champ de 14200 gauss); après un chauffage de 6 heures à 100°, il devient considérablement plus actif ($\beta = 7°$ pour la même épaisseur et un champ de 12300, le liquide devenu plus absorbant ayant été étendu de son volume d'eau distillée).

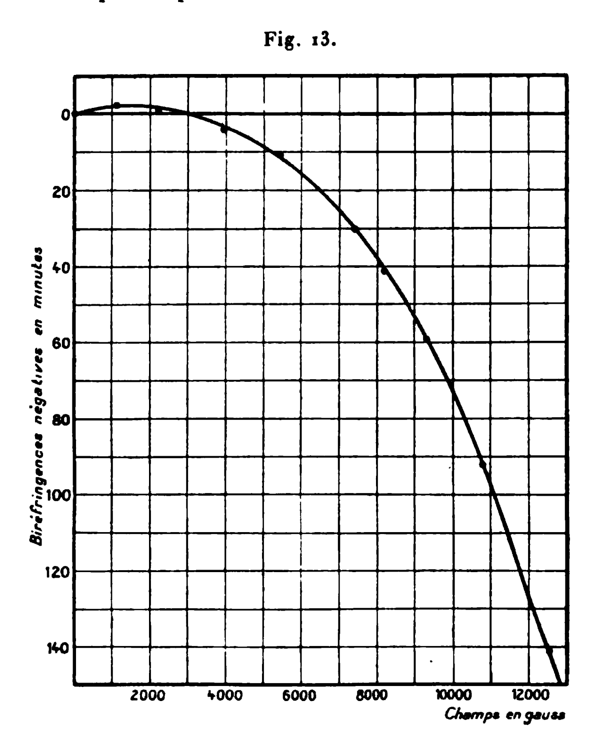
Nous avons étudié plus soigneusement une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique qui avait l'intérêt que son mode de préparation était parfaitement connu, ce qui n'était pas le cas des solutions précédentes que l'on se procure dans le commerce. Cette solution avait été préparée *sans dialyse* par le procédé indiqué par J. Duclaux [1]. Ce procédé consiste à précipiter par une solution d'ammoniaque (environ $\frac{1}{100}$ normale) une solution de $2^g$ de chlorure ferrique pur dans $10^l$ d'eau en évitant tout excès d'ammoniaque, puis à *redissoudre* dans une solution très faible de chlorure ferrique. Ici encore, le liquide examiné peu de temps après sa préparation est peu actif. Un liquide de préparation récente contenant 0,0116 de son poids d'extrait sec nous donne sous une épaisseur de $3^{mm},3$ et dans un champ de 12750 gauss une biréfringence *négative* de 33′. Un liquide préparé depuis 3 ans, de concentration plus faible, a pu être étudié au point de vue de la variation de la biréfringence avec le champ et nous a donné sous la même épaisseur $3^{mm},3$ la courbe représentée par la figure 13. On remarquera sur cette courbe

(1) J. Duclaux, *Thèse de doctorat*, Paris, 1904.

qu'il y a une inversion dans les champs faibles (biréfringence positive pour des valeurs du champ inférieures à 2800).

Nous connaissons donc un procédé qui permet de préparer des liquides présentant avec les variations du champ

Fig. 13.

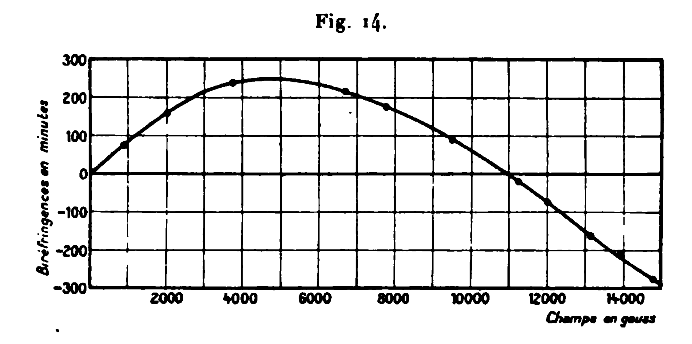



des variations de la biréfringence semblables à celles du fer Bravais ancien, à la grandeur près toutefois. Les indications qu'on peut lire sur la courbe montrent en effet que la biréfringence est beaucoup plus faible. Le liquide est d'ailleurs beaucoup moins concentré. A l'ultramicroscope, les grains y étaient visibles, mais difficilement, du moins pour la plupart; car il y a dans le même liquide de gros grains mêlés aux autres.

Avec ce liquide, comme avec le fer Bravais ancien, les dépôts qui se forment lentement au fond des flacons montrent un plus grand nombre de grains bien plus facilement résolubles et le phénomène de biréfringence qu'ils fournissent est beaucoup plus considérable (— 15° par exemple pour un champ de 13 000 gauss sous 1$^{mm}$ d'épaisseur).

Comme nous l'avions fait pour les solutions de fer Bravais, nous avons étudié sur ce liquide préparé sans dialyse l'effet d'un chauffage. Si ce chauffage dure 3 heures à 100°, on obtient un liquide dont les propriétés se rapprochent de celles des couches les plus profondes du fer Bravais ancien étudiées précédemment (*voir* p. 174). La courbe qui représente sa biréfringence sous une épaisseur de 1$^{mm}$ est celle de la figure 14, qui montre que l'inver-

Fig. 14.




sion a lieu dans des champs intenses. Le champ pour lequel se produit cette inversion, et qui est de 11 000 aux environs de 15°, s'élève nettement lorsque la température croît (10 500 à 12°; 11 300 à 17°,5). Le liquide est devenu nettement dichroïque. Ce dichroïsme est ***négatif*** dans les champs faibles, ***positif*** dans les champs intenses. Le champ pour lequel l'inversion a lieu varie avec la température dans le même sens que le champ d'inversion de la biréfringence; mais, à une température donnée, ces

deux champs d'inversion ne sont pas identiques. C'est ainsi qu'à 12° le dichroïsme change de signe pour un champ de 9500 et la biréfringence pour un champ de 10500. A 17°,5, le dichroïsme et la biréfringence s'intervertissent respectivement lorsque la valeur du champ est de 10450 et de 11300 unités. Pour déterminer ces points d'inversion, sans construire la courbe complète, ce qui serait difficile, il suffit de faire varier le courant jusqu'à constater l'égalité des plages à l'analyseur (le quart d'onde étant naturellement supprimé dans les observations de dichroïsme). On a soin d'intercaler une mesure relative au dichroïsme entre deux mesures relatives à la biréfringence pour être sûr que la température n'a pas changé dans l'intervalle. On a donc ici un exemple bien net d'un liquide pour lequel la règle de Majorana ne s'applique que pour des champs compris dans un intervalle très restreint, et une preuve nouvelle de l'inexactitude de l'interprétation de l'inversion donnée par Schmauss.

L'observation ultramicroscopique de ce liquide montre nettement des particules d'éclat bien plus marqué que celles formant le fond de la préparation et qui sont beaucoup trop nombreuses pour être accidentelles. L'explication de l'inversion par le mélange de deux sortes de particules que nous avons indiquée plus haut se trouve ainsi dans une certaine mesure vérifiée directement.

Examinons enfin les effets d'un chauffage plus prolongé. Si on laisse le tube renfermant le liquide à 100° environ pendant 17 heures par exemple, on obtient un liquide dont la couleur rappelle celle du vermillon. Une goutte de ce liquide examinée avec l'ultramicroscope montre un grand nombre de points très nets animés de mouvements très vifs. On ne distingue plus deux sortes de particules : toutes celles qu'on aperçoit sont encore ultramicroscopiques, mais pas très en dessous de la limite

de visibilité, puisqu'en éclairant par transparence on perçoit confusément une sorte de fourmillement général de la préparation.

Pour étudier les propriétés magnéto-optiques de ce liquide, il faut employer une cuve très peu épaisse ($0^{mm},5$ par exemple). On s'aperçoit immédiatement qu'il est très fortement dichroïque, même dans des champs très faibles, et que la méthode ordinaire des mesures de biréfringence n'est plus applicable, les plages s'éclairant très vivement pour les courants les plus faibles que l'on puisse mesurer. Nous avons donc employé la méthode indiquée précédemment (*voir* p. 163) et qui consiste à mesurer d'abord directement le dichroïsme à l'aide d'un prisme biréfringent, puis la biréfringence en compensant le dichroïsme. Les courbes représentant les variations de $\delta$ et de $\beta$ ont une forme voisine : pour le dichroïsme (positif, d'accord avec la règle de Majorana) qui ne peut être mesuré qu'à $1^{\circ}$ près environ par cette méthode photométrique, nous nous bornerons à reproduire les données suivantes :

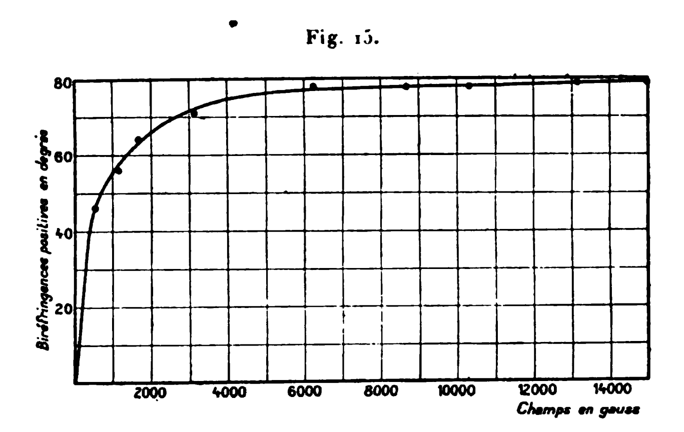
| Champs. | Valeurs de $\delta$. | Champs. | Valeurs de $\delta$. |
|---|---|---|---|
| non mesurable | $+ 7^{\circ}$ | 7600 | $+ 14^{\circ},5$ (?) |
| 100 (?) | + 10,5 | 13400 | + 19,5 |
| 1550 | + 13,5 | 14800 | + 20 |

Les variations de la biréfringence sont représentées par la courbe de la figure 15, nous avons là un exemple très net d'une biréfringence positive avec une sorte de saturation, qui vient confirmer d'une façon frappante l'explication de ces phénomènes par l'orientation des particules.

IV. *Changements produits dans les solutions d'hydroxyde ferrique par l'addition de chlorure ferrique.* — Schmauss expliquait l'inversion en tenant compte des propriétés magnétiques du liquide intermicellaire dans lequel flottent les granules. Ce liquide intermicellaire est

en effet coloré en jaune dans les liquides à biréfringence positive étudiés jusqu'ici, et le rôle du chlorure ferrique

Fig. 15.




devait être examiné bien que nous ayons déjà rencontré des objections à l'explication de Schmauss ([1]).

Nous avons donc ajouté aux colloïdes précédemment étudiés une solution de chlorure ferrique (obtenue en dissolvant dans $1^l$ d'eau $40^g$ de chlorure ferrique anhydre et *filtrant*). Cette solution était par elle-même tout à fait inactive, même sous l'épaisseur de $6^{mm}$. Ajoutée à volume égal à une solution diluée de fer Bravais ancien déjà dilué environ 20 fois, elle a rendu ce liquide *négatif* environ 4 fois plus actif et a supprimé l'inversion observée dans les champs faibles. Les grains ont grossi beaucoup; ils se déposent en 2 jours, et le liquide jaune légèrement diffusant ne donne plus qu'une biréfringence négative de quelques minutes, tandis qu'en agitant pour remettre le dépôt en suspension, on retrouve une biréfringence supérieure à 20°, voisine de celle qui avait été obtenue

([1]) Le fer Bravais ancien à inversion a un liquide intermicellaire incolore, et d'autre part l'inversion de la biréfringence et celle du dichroïsme n'ont pas lieu pour la même valeur du champ.

aussitôt après l'addition de chlorure ferrique dans le même champ (12400).

Si l'on fait la même expérience sur un liquide *positif* (celui qui a donné la courbe de la figure 12), on observe que la biréfringence positive devient elle aussi plus grande (à peu près double) par addition du chlorure ferrique et que le liquide modifié ne donne pas d'inversion.

Si enfin on l'ajoute dans les mêmes conditions au liquide préparé sans dialyse (qui avait donné la courbe à inversion de la figure 13) on trouve que le liquide est resté un liquide à inversion, mais dont le champ d'inversion au voisinage de la température ambiante est élevé et varie beaucoup avec cette température. Par exemple, dans un champ de 12400, il est négatif si le thermomètre placé près de la cuve marque 22°,5 et positif si la température s'élève à 25°. Les grains ont grossi et sont devenus très nets dans ce cas comme dans les précédents. Il y a eu accroissement des granules aux dépens ou tout au moins en présence de la solution de chlorure ferrique, qu'il s'agisse des granules donnant la biréfringence positive ou de ceux qui donnent la biréfringence de signe inverse. On ne peut donc pas relier le signe de la biréfringence à la présence ou à l'absence du fer dissous dans le liquide intermicellaire.

## NOUVEAUX LIQUIDES PRÉSENTANT LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE.

I. *Fer de Bredig.* — Nous avons préparé un liquide colloïdal nouveau, donnant lieu au phénomène de Majorana, par le procédé suivant, qui n'est en somme que le procédé de Bredig appliqué à des électrodes de fer ([1]).

---

([1]) Ehrenhaft (*Forschritte der Physik,* t. I, 1902, p. 164) et Billitzer (*Berichte,* t. XXXV, 1902, p. 1929) ont donné de brèves indi-

Dans une petite capsule de porcelaine, renfermant de l'eau distillée (de l'eau de faible conductibilité électrique ou de l'eau faiblement alcaline et refroidie extérieurement), nous faisions plonger deux fils de fer de $3^{mm}$ environ de diamètre reliés aux pôles d'une batterie d'accumulateurs de $120^{volts}$, par exemple. Une résistance totale d'environ $5^{ohms}$ était dans le circuit : elle comprenait l'électro-aimant de $2^{ohms}$ environ servant aux mesures dont la self-induction augmente l'arc de rupture. On fait jaillir l'arc entre les électrodes ; le liquide prend peu à peu une couleur jaune, puis brun clair, puis il se forme des flocons qui grossissent peu à peu et se déposent. Mais, *si l'on continue l'opération,* sans se préoccuper du dépôt qui devient de plus en plus abondant, et qu'on sépare au bout de quelques heures, par décantation, le liquide clair légèrement coloré en jaune (tirant sur le brun) qui surmonte le dépôt, on obtient une véritable solution colloïdale que nous avons conservée pendant des mois sous une couche d'huile dans des tubes à essais bouchés.

Ce liquide examiné au microscope a un aspect tout à fait comparable à celui des solutions d'argent ou de platine préparées par le même procédé, c'est-à-dire que les grains ultramicroscopiques sont bien visibles et bien distincts les uns des autres. En raison du mode de prépa-

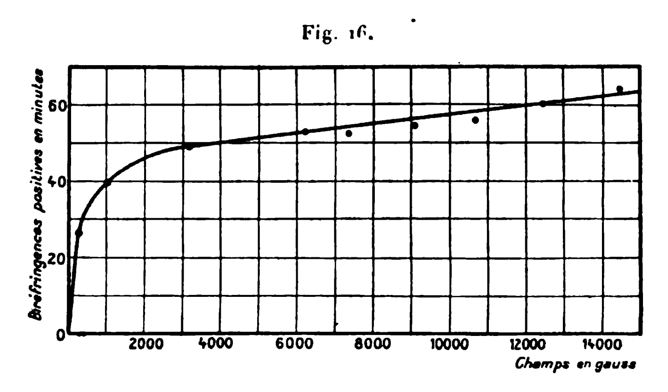
---

cations sur l'application du procédé de Bredig à des électrodes de fer. En même temps que nos résultats étaient publiés (*Comptes rendus,* t. CXLI, 7 août 1905, p. 349), Schmauss décrivait (*Physik. Zeitsch.*, t. VI, 15 août 1905, p. 506) deux sortes de liquides colloïdaux préparés par ce procédé, mais en faisant la pulvérisation du fer dans une solution de gélatine. L'un de ces liquides, préparé à l'abri de l'air, de couleur verte et peu stable, contient d'après lui de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)^2$ ; l'autre, jaune rougeâtre, stable, contiendrait de l'hydroxyde ferrique $Fe^2(OH)^6$. Notre liquide obtenu sans gélatine ne paraît correspondre à aucun des liquides de Schmauss, car, en présence de l'air, il se décolore d'abord dans les couches superficielles en laissant déposer un précipité de couleur brune : il paraît donc être moins oxydé que le second des liquides précédents.

ration et de l'analogie d'aspect, nous appellerons ce liquide *fer de Bredig,* mais nous ne voulons pas dire par là que les granules sont formés du métal lui-même : on pourrait très bien admettre, par exemple, qu'ils soient formés d'oxyde magnétique, mais en réalité nous ne pouvons donner sur sa composition chimique aucun renseignement précis.

Ce liquide est très pauvre; mais, comme il absorbe très peu de lumière, on peut faire des mesures de sa biréfringence magnétique en employant des cuves plus épaisses que celles qui servaient dans les expériences précédentes. Cette biréfringence est positive, comme on le voit sur la figure 16 où les ordonnées sont comptées en minutes;

Fig. 16.




l'épaisseur de la cuve employée était de $10^{mm},6$. Les angles dont les valeurs sont portées sur la figure ont été obtenus en faisant croître le champ par bonds successifs comme dans les expériences précédentes, le courant passant toujours dans le même sens; et ces angles sont ceux que fait l'analyseur dans chaque cas avec la position d'égalité obtenue au début sans courant. La suppression du courant laisse, en effet, un résidu qui tient au magnétisme rémanent de l'électro-aimant. La forme de la courbe n'est pas affectée par ces déplacements du zéro qui ne

peuvent avoir d'autre influence que de la déplacer tout entière dans le sens vertical. On voit que cette courbe est une courbe à saturation très nette, la saturation étant même mieux marquée que pour la courbe de la figure 15 (tenir compte de la différence des ordonnées). Son ascension rapide dans les champs faibles explique l'influence constatée du magnétisme rémanent de l'électro-aimant. Nous l'avons vérifiée en mesurant avec la même cuve une biréfringence de 31′ produite par le champ (200 unités seulement) d'un aimant permanent en fer à cheval.

Il était donc possible d'utiliser des champs magnétiques créés par des bobines sans noyau de fer et d'examiner si une partie des résidus observés précédemment lors de la suppression du contact était due à autre chose qu'au magnétisme rémanent de l'électro-aimant. En plaçant la cuve entre deux bobines coaxiales, parcourues par des courants variables, nous avons pu réaliser des champs allant jusqu'à 300 unités : ces champs variant proportionnellement au courant, il a suffi de mesurer, à l'aide de la balance, le champ correspondant à un courant donné. Nous avons ainsi trouvé que les résidus précédemment observés lors de la suppression du courant disparaissaient et que, dans les limites d'approximation des mesures (2 minutes), les résultats trouvés sont les mêmes en courant ascendant et en courant descendant ([1]).

Nous avons essayé de pulvériser du fer dans d'autres liquides que l'eau. Nous ne pouvions pas connaître à cette époque les travaux, récemment publiés, de Svedberg ([2])

---

([1]) Nous avons étudié de la même manière le fer Bravais ancien dilué, qui se comporte de la même façon. Cette expérience nous a permis de préciser au voisinage de l'origine la forme de la courbe représentant la biréfringence (voir *fig.* 6) : elle part tangentiellement à l'axe des champs.

([2]) SVEDBERG, *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 3616; et t. XXXIX, 1906, p. 1705. Il y a plus de détails et des figures dans *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* (Stockholm), t. II, 1906, n^os 14 et 21.

et de Burton ([1]), qui se sont occupés de la pulvérisation des métaux dans des liquides autres que l'eau. (Il serait très intéressant d'étudier notamment ceux que Svedberg s'est procurés par sa technique perfectionnée.)

Nous avons obtenu un résultat intéressant en faisant cette pulvérisation dans la glycérine. Lorsqu'on fait jaillir l'arc entre deux gros fils de fer dans ce liquide, il y a certainement décomposition pyrogénée du liquide lui-même, mais en même temps les électrodes elles-mêmes sont attaquées, et, si l'on a soin d'agiter, on obtient sans difficulté un liquide gris qui ne dépose que lentement et qui est une véritable suspension de fer paraissant bien à l'état métallique, et beaucoup plus riche que le liquide précédent. Si l'on cherche à examiner ses propriétés magnéto-optiques, on s'aperçoit que, la cuve ($3^{mm}$ environ d'épaisseur) étant placée dans l'électro-aimant, les plages de l'analyseur elliptique à pénombres s'éclairent très vivement avant qu'on ait lancé aucun courant dans l'appareil ([2]). Si l'on répète l'expérience après avoir supprimé le quart d'onde, on s'aperçoit que cette observation s'explique par un dichroïsme magnétique très net, et sensible déjà dans des champs très faibles comme le champ rémanent de l'électro-aimant. Nous n'avons pas étudié la variation de ce dichroïsme avec le champ, mais nous nous sommes convaincus que cette étude devrait être faite dans des champs faibles, puisque, la cuve étant placée à quelques décimètres en avant de l'électro-aimant, en dehors de celui-ci, il suffit de lancer le courant pour voir les plages devenir inégales.

Les grains en suspension dans le liquide ne sont plus ultra-microscopiques; ils sont parfaitement visibles avec

([1]) BURTON, *Phil. Mag.*, t. XI, 1906, p. 441.

([2]) Cette propriété était à peine sensible avec le liquide précédent (fer dans l'eau). Nous l'avions observée plus nettement dans des liquides avec des électrodes de nickel.

l'éclairage ordinaire par transparence et ont une forme définie. Ce sont des fragments irréguliers détachés des électrodes. Si l'on observe au microscope un de ces fragments ayant une forme allongée et qu'on approche de la préparation un aimant en fer à cheval un peu fort, on le voit s'orienter et suivre les mouvements de l'aimant qui le dirige comme l'aiguille d'une boussole. On a donc là, et nous aurons l'occasion de revenir sur ce point, un liquide donnant lieu au phénomène (Majorana-Meslin) du dichroïsme magnétique et tenant en suspension des particules magnétiques d'une substance opaque. L'action directrice du champ magnétique sur ces particules se révèle d'ailleurs sans microscope par l'aspect strié particulier que prend la surface du liquide quand on approche de l'électro-aimant la capsule de porcelaine qui le contient. Les particules de fer s'alignent, en effet, comme dans l'expérience du spectre magnétique et sont vivement attirées près des pièces polaires lorsqu'on approche davantage.

II. *Liquides ne renfermant pas de fer.* — Nous avons observé la biréfringence magnétique avec des liquides ne renfermant pas de fer (1). Nous avons été conduits à la rechercher en partant des observations de Meslin sur le dichroïsme magnétique (2). La façon dont on peut expliquer les propriétés magnétiques des colloïdes, sur laquelle nous reviendrons plus loin, nous conduisait, en effet, à rapprocher ces liquides des liqueurs mixtes de Meslin qui sont des suspensions plus grossières de particules microscopiques.

Celui-ci préparait, en effet, des liqueurs devenant dichroïques dans le champ magnétique en pulvérisant dans un mortier des matières diverses, mais toutes cristallisées et anisotropes au point de vue optique, puis en les met-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 349.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVI et CXXXVII (plusieurs Notes), 1903.

tant en suspension dans des liquides variés. Il recherchait leur dichroïsme en les faisant traverser par un faisceau de lumière blanche non polarisée, et en examinant si, à la sortie de la cuve placée dans l'électro-aimant, le faisceau était devenu partiellement polarisé. Pour voir s'il en était ainsi, il se servait soit d'une bilame de Soleil (de quartz perpendiculaire) suivie d'un nicol, soit d'un polariscope à franges de Sénarmont. La différence de coloration des plages dans le premier cas, l'apparition des franges dans le second indiquaient que les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force étaient inégalement modifiées en traversant la liqueur placée dans le champ.

Ce procédé d'étude a permis à Meslin de reconnaître l'existence du dichroïsme magnétique dans un grand nombre de cas, notamment avec des poudres cristallines assez grosses pour qu'on puisse parfaitement distinguer leur forme au microscope. Parfois, mais très rarement, il a constaté que ce dichroïsme était accompagné d'une faible biréfringence : il est bien évident qu'il était inutile de rechercher cette dernière propriété si les particules en suspension étaient un peu grosses. Si, en effet, chaque fragment considéré individuellement est d'assez grandes dimensions pour exercer par lui-même une action sensible, un liquide qui renferme un grand nombre de ces particules n'introduira pas entre les deux composantes de la vibration rectiligne d'un faisceau primitivement polarisé une différence de phase définie. La seule chose que l'on pourra constater sera le dichroïsme, puiqu'on peut le mettre en évidence par des procédés photométriques tels que celui qu'employait Meslin.

Pour rechercher la biréfringence, il faut donc faire passer le liquide en faisceau de lumière *polarisée,* voir s'il est resté polarisé à la sortie, et rechercher s'il est polarisé rectilignement ou elliptiquement. Meslin trou-

vait que, presque toujours [1], dans le cas où le faisceau restait polarisé, la vibration avait seulement tourné par suite de l'inégalité d'absorption des deux composantes : c'est la rotation bimagnétique de Majorana dont les observations se trouvaient ainsi généralisées.

Nous avons pensé que la biréfringence pourrait certainement s'observer en employant un appareil assez sensible et réduisant les dimensions des particules cristallines. Pour réaliser cette dernière condition, nous avons étudié les propriétés des liquides tenant en suspension, non pas des parcelles cristallines déjà formées, mais des cristaux en voie de formation. A cet effet, nous avons mélangé des solutions étendues ($\frac{1}{60}$ normales environ) d'azotate de calcium et de carbonate de sodium et, aussitôt après, nous remplissions de ce mélange une petite cuve de $6^{mm}$ environ placée entre les pôles d'un électro-aimant donnant un champ qui pouvait atteindre 13000 unités, puis nous recherchions soit la biréfringence, soit le dichroïsme. Nous les avons observés tous les deux; mais, lors de nos premiers essais, nous obtenions des résultats très capricieux : non seulement la grandeur des angles $\beta$ et $\delta$, mais aussi leur signe variaient d'une expérience à l'autre, la précipitation se faisant parfois très vite et donnant des cristaux beaucoup trop gros qui ne se tenaient pas en suspension. Il est bon de noter que pendant les premiers instants qui suivent le mélange, pendant une minute ou deux par exemple, le liquide paraît complètement inactif: ce temps écoulé, les propriétés magnéto-optiques apparaissent, mais toujours d'une façon plus ou moins capricieuse. Il est bien évident que ce *temps mort* (qu'il con-

---

(1) Meslin (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 932) et Chaudier (*Id.*, t. CXXXVII, 1903, p. 248) ont observé une biréfringence sensible accompagnant le dichroïsme dans des liqueurs semblables placées dans un champ électrostatique. Chaudier, comme on va le voir, a continué ces recherches.

vient de rapprocher de celui qu'ont récemment observé dans d'autres circonstances Biltz et Gahl d'une part, Zsigmondy d'autre part) [1], et que ces propriétés variables sont explicables par l'intervention de germes nécessaires pour que la cristallisation se produise. Nous avons obtenu parfois des liqueurs qui restaient inactives lorsque nous prenions la précaution de laver nos verres et nos cuves à l'acide, puis à l'eau distillée.

Aussi n'est-il pas inutile d'indiquer comment on peut opérer pour obtenir des résultats assez concordants à la fois plus nets et plus intenses, en même temps que des liqueurs opalescentes où les particules restent en suspension parfois plus d'une demi-heure. On emploie un excès de carbonate ($2^{vol}$ pour $1^{vol}$ de la solution d'azotate), et l'on fait le mélange dans un verre à précipité où l'on a fait précédemment une opération semblable et qu'on a eu soin de laver ensuite, seulement à l'eau distillée, la cuve où l'on met le liquide ayant été lavée avec soin à l'acide. Dans ces conditions, les cristaux qui se forment sont très petits; ils ont pour la plupart des dimensions de l'ordre du micron, quoiqu'il y en ait encore de plus petits. On observe alors, dans les conditions des expériences précédentes, une biréfringence négative (atteignant par exemple 10°) qui croît rapidement d'abord et décroît ensuite lentement avec le temps, et en même temps un dichroïsme (du même ordre de grandeur), également négatif [2] et qui varie à peu près de la même façon. Un essai fait pour déterminer les lois de variation avec le

---

(1) Voir *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, p. 86.

(2) Les phénomènes de signe positif (biréfringence et dichroïsme) qu'on observe, mais seulement d'une façon passagère, quand on ne prend pas les précautions indiquées ici pour la préparation, doivent être attribués à la présence dans le liquide au moment de l'examen de particules plus grosses qui ne se tiennent pas en suspension.

champ nous a montré que la courbe (dont on ne peut pas obtenir la forme exacte) est certainement une courbe à saturation analogue à celle dont nous avons déjà rencontré plusieurs exemples.

Depuis nos expériences sur ce sujet, Chaudier ([1]), qui a continué ses expériences précédemment signalées, a étudié la biréfringence dans des poudres très fines passées au tamis, mises en suspension dans des liquides, et placées soit dans un champ magnétique, soit dans un champ électrostatique. Avec ces poudres, plus fines que celles qui étaient employées auparavant, il observe toujours une biréfringence, parfois très nette ([2]). Il a trouvé que la biréfringence présentait nettement une saturation, qu'il s'agisse soit du champ magnétique, soit du champ électrostatique, et il a constaté le fait intéressant que pour une suspension donnée, observée toujours sous la même épaisseur, les valeurs limites de la biréfringence étaient à peu près les mêmes dans les deux cas. C'est là une preuve directe que ces phénomènes magnéto-optiques dans le cas des suspensions cristallines sont produits par l'orientation des particules qu'elles renferment; nous verrons plus loin que les propriétés magnéto-optiques des colloïdes doivent en être rapprochées. Auparavant, pour terminer la partie expérimentale de notre travail, nous devons encore étudier les propriétés magnéto-optiques observées parallèlement au champ.

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 201.

([2]) Par exemple, la valeur maxima de la biréfringence est de $0,3\ \lambda$ environ pour un liquide obtenu en mettant $0^{g},3$ d'acide borique dans $50^{cm^3}$ de chloroforme, et en observant sous une épaisseur de $4^{cm}$.

# RECHERCHES SUR LE THALLIUM.

Par M. V. THOMAS.

## INTRODUCTION.

C'est en 1861 que W. Crookes [1], en étudiant les dépôts sélénifères et telluriques provenant des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode, dans le Harz, signala pour la première fois un élément dont le spectre était caractérisé par une raie verte extrêmement belle, ce qui fit baptiser le nouveau corps du nom de *thallium*.

Rencontré en compagnie du sélénium et du tellure, retrouvé par le même savant dans un échantillon de soufre de Lipari, il vint prendre place dans le groupe soufre, sélénium et tellure. Sa nature métallique ne fut mise nettement en évidence qu'à la suite des travaux de Lamy [2], qui avait observé, en 1862, la même raie verte en examinant les boues des chambres de plomb de l'usine de Kuhlmann, à Loos.

Ce nouvel élément ne devait pas manquer d'attirer l'attention des chimistes; aussi les années suivantes furent-elles marquées par des publications fort nombreuses relatant les propriétés du thallium et de ses différents composés. Nous ne pouvons passer sous silence les travaux de M. Willm publiés dans les *Annales* [3], ceux de Werther [4], Kuhlmann [5], Carstanjen [6], Hebberling [7].

(1) Crookes, *Chemical News*, t. III, p. 193 et 303.
(2) Lamy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 385, et 4e série, t. III, p. 373.
(3) Willm, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. V, p. 5.
(4) Werther, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CIV, p. 178.
(5) Kuhlmann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 341; *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1037.
(6) Carstanjen, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CI, p. 55, et CII, p. 65 et 129.
(7) Hebberling, *Ann. de Liebig*, t. CXXXI, p. 2.

On peut dire, d'une façon générale, que le thallium possède une valence impaire; monovalent dans les sels thalleux, il devient trivalent dans les sels thalliques. Les propriétés de la plupart des sels thalleux l'ont fait rapprocher des sels de potassium, tandis que l'existence des sels relativement stables du type $TlX^3$ a permis à certains auteurs de le rapprocher du bismuth (¹) et même de l'or (²).

Si l'on veut bien se rappeler encore que beaucoup, peut-être par routine, continuent à rapprocher le thallium du plomb, il ne sera pas difficile de se convaincre que la chimie du thallium est loin d'être élucidée, même dans ses grandes lignes.

L'histoire des composés halogénés est peut-être plus confuse encore que celle des oxysels; car, si les sels oxygénés dérivent tous d'une façon bien nette des deux oxydes $Tl^2O$ et $Tl^2O^3$, les chlorures et bromures forment une liste beaucoup plus longue. On a indiqué, en effet, les composés suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Dérivés chlorés... | $TlCl$ | $Tl^2Cl^3$ | $TlCl^2$ | $TlCl^3$ |
| Dérivés bromés... | $TlBr$ | $Tl^2Br^3$ | $TlBr^2$ | $TlBr^3$ |

Pour concilier les différentes formules avec l'idée de valence, on a été conduit à en doubler quelques-unes et à considérer les corps du type $Tl^2X^3$ et $TlX^2$ comme correspondant aux schémas :

$$Tl^4Cl^6 = TlCl^3.3TlCl,$$
$$Tl^4Br^6 = TlBr^3.3TlBr,$$
$$Tl^2Cl^4 = TlCl^3.\ TlCl,$$
$$Tl^2Br^4 = TlBr^3.\ TlBr.$$

Parmi tous ces composés, seuls les corps du type TlCl paraissaient, au moment où nous avons commencé nos re-

(¹) *Voir* à ce sujet : WILLM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. V, p. 103.

(²) R.-J. MEYER, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXIV, p. 333.

cherches, avoir été étudiés avec soin. Les travaux les plus importants à ce sujet sont ceux de M. Willm. Les dérivés intermédiaires se forment par une réduction plus ou moins ménagée des composés thalliques $TlX^3$ par le composé thalleux correspondant TlX.

Nous nous proposons d'étudier ici :

1° L'action du chlore sur le chlorure thalleux;

2° L'action du brome sur le bromure thalleux;

3° L'action du brome sur le chlorure thalleux.

Au cours de nos recherches, nous avons dû effectuer de nombreux dosages de thallium. Les procédés de dosage que nous avons trouvés indiqués par différents auteurs nous ayant paru d'une exactitude douteuse ou d'une longueur exagérée, nous avons tenu à expérimenter quelques méthodes nouvelles. L'exposé de ces méthodes fera l'objet du premier Chapitre de ce Mémoire.

## CHAPITRE I.

### Dosage du thallium.

Le très grand nombre de procédés proposés pour le dosage du thallium est un sûr garant des difficultés que présente la recherche quantitative de ce métal. Toutes les méthodes préconisées peuvent se répartir en trois groupes :

*Premier groupe : précipitation du thallium sous forme de composés insolubles.* — Tous les procédés de dosage dans lesquels on isole le thallium sous forme de composés insolubles fournissent des nombres entachés d'erreurs assez notables, à moins qu'on ne prenne des précautions minutieuses. Les erreurs sont dues à l'insolubilité incomplète de la plupart des composés du thallium et à l'impossibilité de les soumettre à la calcination par suite de leur volatilité plus ou moins grande.

Le dosage du thallium sous forme de peroxyde ou de

chloroplatinate ne nous paraît pas recommandable. La précipitation à l'état de chromate, étudiée par MM. Browning et Hutchins ([1]), donnerait de meilleurs résultats à la condition d'opérer sur des fibres d'asbeste. Les nombres cités par ces chimistes sont approchés à moins de 1 pour 100.

La méthode dans laquelle le thallium est dosé sous forme d'iodure conduit, au contraire, à des résultats presque rigoureusement exacts, comme l'a montré M. Baubigny ([2]). Malheureusement, le procédé est très long et ne saurait être employé pour des essais réguliers et continus sans occasionner une perte de temps considérable.

*Deuxième groupe : dosage électrolytique.* — Le dosage électrolytique a été tenté par Schucht ([3]) et par Neumann ([4]), mais ce procédé ne paraît pas, à l'heure actuelle, mériter d'attirer l'attention.

*Troisième groupe : dosage par liqueur titrée.* — Tous les procédés titrimétriques signalés sont basés sur la facile transformation des sels de protoxyde en sels de peroxyde, ou inversement sur la réduction des sels thalliques à l'état thalleux.

La méthode de Willm, décrite au cours de ses recherches sur le thallium, consiste dans l'oxydation des sels thalleux au moyen de permanganate, en solution chlorhydrique. Ce savant a reconnu lui-même qu'on trouvait ainsi des nombres trop faibles. Il cite, par exemple, pour une analyse d'alun, 31,2 pour 100 de thallium, au lieu de 31,9, soit une erreur de plus de 2 pour 100.

Dans la méthode proposée par Sponholz ([5]), on utilise

---

([1]) BROWNING et HUTCHINS, *American Journal of Science*, t. VIII, p. 460.

([2]) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 544.

([3]) SCHUCHT, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXII, p. 241.

([4]) NEUMANN, *Berichte*, t. XXI, p. 356.

([5]) SPONHOLZ, *Zeit. anorg. Chem.*, année 1892, p. 59.

le brome comme agent oxydant; par suite même de son application difficile, elle ne paraît pas supérieure à la méthode au permanganate.

La méthode de dosage que nous avons utilisée au début de nos recherches se basait, elle aussi, sur la transformation des sels de protoxyde en sels de sesquioxyde. L'agent oxydant employé était le bromure d'or ou plus exactement l'acide bromo-aurique. Lorsque, au cours de nos travaux, furent mises nettement en lumière quelques propriétés fondamentales des sels thalliques, nous avons pu, avec une grande exactitude, baser un procédé de dosage volumétrique sur l'action qu'exercent ces sels sur l'iodure de potassium.

### Dosage des sels thalleux par l'acide bromo-aurique.

Les sels thalleux réduisent à chaud l'acide bromo-aurique. Par réduction, le bromure d'or perd $3^{at}$ de brome et donne un dépôt d'or métallique qu'on peut peser, si bien que, la réduction une fois terminée, $2^{at}$ d'or correspondent à $3^{at}$ de thallium; la réaction est exprimée par l'équation :

$$3\,TlCl + 2\,AuCl^3 = 3\,TlClBr^2 + 2\,Au.$$

Il s'ensuit que, en admettant pour l'or le poids atomique 197 et pour le thallium le poids atomique 204, on aura immédiatement la quantité de thallium thalleux existant dans une combinaison en multipliant le poids de l'or réduit par

$$\frac{3 \times 204}{2 \times 197} = 1,5533.$$

Le sel de thallium dont nous nous sommes servis pour contrôler cette méthode est le protochlorure. Afin de l'avoir dans un état de pureté suffisant, le produit commercial était lavé à l'eau froide à plusieurs reprises, puis transformé en trichlorure et finalement réduit par le gaz

sulfureux. Le chlorure précipité était dissous dans l'eau bouillante et la solution abandonnée au refroidissement. Le chlorure déposé était alors, après dessiccation, prêt pour l'analyse.

Un poids connu de chlorure, environ $0^g,5$, était dissous dans l'eau chaude. La liqueur étant chauffée au bain-marie, on y versait la solution de bromure d'or. La réduction s'opère soit immédiatement, soit au bout de quelques instants. L'or se précipite sous forme d'une poudre brune, quelquefois, mais rarement, avec l'éclat métallique.

La quantité de bromure d'or ajoutée étant suffisante, ce dont on s'aperçoit immédiatement à la coloration de la solution, on abandonne 8 à 10 heures; l'or est ensuite recueilli sur un filtre, séché, puis pesé.

Nous avons ainsi trouvé pour la teneur en thallium du protochlorure :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | Théorie[1]. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl..... | 85,02 | 85,29 | 85,16 | 85,30 | 85,18 | 85,17 |

Ces nombres sont tous approchés à plus de 0,25 pour 100.

Lorsqu'on opère le dosage avec des prises d'essai assez petites, on trouve des nombres trop forts. Dans ce cas, le poids d'or pesé étant très faible, il est probable que la quantité d'or réduit par les vapeurs de l'atmosphère du laboratoire entre en ligne de compte, tout en étant cependant très minime. J'ai trouvé pour :

| Prise d'essai TlCl. | Or pesé. | Tl (trouvé). | Tl (théorie). |
|---|---|---|---|
| 0,2320 | 0,1280 | 85.69 | 85,17 |
| 0,2940 | 0,1620 | 85,58 | » |

Pratiquement, on doit peser au moins $0^g,2$ à $0^g,3$ d'or pour obtenir un bon dosage.

---

(1) Tous nos calculs ont été faits en prenant Tl = 204, Cl = 35,5, Br = 80.

L'acide bromo-aurique employé était très facilement préparé en dissolvant de l'or dans de l'acide bromhydrique bromé. Après dissolution, on évapore au bain-marie. L'acide bromo-aurique se dépose alors par refroidissement en longues aiguilles foncées qu'il suffit de dissoudre à nouveau dans l'eau. La solution filtrée est alors prête pour l'usage.

Lorsqu'on fait usage de solutions préparées depuis quelque temps, il est nécessaire de s'assurer de leur limpidité. Il arrive souvent, en effet, que les solutions de bromure d'or laissent déposer à la longue une poudre brun jaune par suite d'une très légère réduction. Cette poudre, si l'on n'y prend garde, peut rester longtemps en suspension et passer inaperçue. Aussi est-il prudent d'opérer avec des solutions préalablement filtrées.

**Dosage des sels thalliques par l'iodure de potassium.**

Le principe de cette méthode n'est pas nouveau. Il a été indiqué par Feit en 1889 ([1]). Lorsqu'on traite un sel de thallium au maximum par de l'iodure de potassium en excès, on obtient un précipité noir verdâtre qu'on considère comme un mélange d'iodure thalleux et d'iode résultant du dédoublement d'un triiodure instable

$$TlI^3 = TlI + I^2.$$

D'après Feit, pour doser ainsi volumétriquement le thallium, la solution doit renfermer le métal sous forme de sulfate thallique. La transformation en sulfate thallique serait, en particulier, absolument nécessaire dans le cas où le thallium existerait dans la liqueur sous forme de composés halogénés. A la liqueur de sulfate, on ajoute un excès d'iodure de potassium, puis suffisamment de solution arsénieuse pour que le précipité d'iodure thalleux

(1) Feit, *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, t. XXVIII, p. 314.

soit d'un jaune pur. On filtre et, sur une partie du filtrat, on titre l'excès d'acide arsénieux ajouté.

En opérant ainsi, Feit a trouvé en moyenne 80,2 pour 100 de thallium [tandis qu'un dosage gravimétrique (pesée d'iodure) a donné en moyenne 79,5 de métal] dans du sulfate thalleux qui, théoriquement, doit en contenir 81,12 pour 100. Il est difficile cependant, d'après les chiffres de Feit, de se faire une idée de l'exactitude du procédé, car Feit nous apprend lui-même que son sulfate thallique n'était pas pur et qu'il ignorait sa teneur en métal.

Le procédé que nous avons utilisé ne diffère théoriquement de celui de Feit que par l'emploi de solution d'hyposulfite, au lieu de solution arsénieuse.

Le mode opératoire que nous avons reconnu donner le meilleur résultat est le suivant :

La solution de sel thallique convenablement étendue est additionnée, *à froid,* successivement d'hyposulfite de soude titré en excès, d'iodure de potassium en excès, puis d'un volume déterminé d'empois d'amidon ($1^{cm^3}$, par exemple). On fait alors couler dans la liqueur une solution d'iode, de titre connu, jusqu'à coloration bleue. Si N désigne le nombre de centimètres cubes d'iode nécessaire pour transformer en tétrathionate la quantité d'hyposulfite employée et N' le nombre de centimètres cubes de la même solution d'iode qu'on a dû ajouter pour amener le virage de l'empois d'amidon, la teneur en iode de N — N' centimètres cubes de la solution est la même que la quantité d'iode mise en liberté pendant la réduction du sel thallique. La teneur de la solution en thallium est donc donnée par la formule

$$\text{Tl} = \frac{(\text{N} - \text{N}')\,\text{T} \times 204}{254} = 0,8031\,(\text{N} - \text{N}')\,\text{T}$$

(T = teneur en iode de $1^{cm^3}$ de la solution titrée).

Si la quantité de thallium à doser est très faible, on peut effectuer le titrage dans un vase à précipité ou une fiole conique quelconque. Lorsqu'on opère avec des solutions de dilution moindre, il est préférable de placer la solution thallique dans un col droit bouché à l'émeri. Après addition d'iodure de potassium, on peut facilement rassembler le précipité d'iodure thalleux par une agitation de quelques secondes. Dans ces conditions, la fin de la réaction est d'une très grande sensibilité : le précipité d'iodure, d'un jaune très pur, vire immédiatement au jaune verdâtre par addition d'un excès, même très faible, de solution d'iode.

Il est absolument nécessaire d'opérer à froid, car avec des solutions chaudes le dosage donne des résultats très erronés : on peut alors constater, après addition de l'hyposulfite à la solution de sel thallique, une odeur souvent très nette d'hydrogène sulfuré.

La méthode ainsi appliquée diffère essentiellement de la méthode de Feit. Elle paraît du reste tout à fait générale. Nous l'avons expérimentée avec des solutions de titre connu de chlorure thallique.

Pour préparer des solutions, de titre connu, de chlorure thallique, le meilleur procédé, ou tout au moins le plus simple, consiste à partir du chlorure thalleux pur. Un poids déterminé de ce chlorure est traité par une quantité d'eau variable (pour $1^g$ de sel, $50^{cm^3}$ à $100^{cm^3}$, par exemple); à la liqueur, on ajoute du chlorate de potasse pulvérisé et de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, le chlorure thalleux se dissout lentement, mais complètement à l'état de chlorure thallique. Avant de procéder au titrage, il est bien entendu nécessaire de maintenir le mélange à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus trace de chlore. Les solutions de sel thallique, à ce degré de concentration, sont tout à fait stables et ne peuvent s'altérer même par une ébullition prolongée.

L'examen des chiffres ci-dessous montre ce qu'on peut

attendre de cette méthode. Ils indiquent nettement que les résultats ne sont influencés ni par la présence des sels ammoniacaux, ni par la présence des sels alcalins fixes. La quantité d'iodure de potassium ajoutée en excès pendant le dosage paraît aussi tout à fait indifférente.

Dans certaines de nos expériences, la quantité de thallium à doser était inférieure à $0^g,006$ et le volume de la solution à titrer était de plus de $500^{cm^3}$, ce qui représente une dilution voisine de $\frac{1}{100000}$. Avec de telles dilutions et de si petites quantités de métal, l'exactitude n'est limitée que par les erreurs inhérentes à l'emploi de liqueurs titrées très diluées. Dans les expériences normales, la teneur était d'environ $0^g,200$ et la dilution $\frac{1}{200}$; enfin, dans une troisième série, chaque prise d'essai, soit $50^{cm^3}$, renfermait plus de $1^g$ de thallium (dilution $< \frac{1}{50}$).

*Solutions de concentrations variées.*

| Concentration. | $\frac{1}{10000}$. | $\frac{1}{10000}$. | $\frac{1}{10000}$. | $\frac{1}{10000}$. | $\frac{1}{100000}$. | $\frac{1}{30000}$. | $\frac{1}{20000}$. | $\frac{1}{40000}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mg | mg | mg | mg | mg | mg | mg | mg |
| Tl calculé ... | 5,38 | 5,38 | 5,38 | 5,38 | 5,38 | 5,38 | 5,38 | 5,38 |
| Tl trouvé.... | 5,88 | 5,44 | 5,88 | 5,44 | 5,08 | 5,03 | 5,03 | 4,80 |

| Concentration. | $\frac{2}{100}$. | $\frac{2}{100}$. | $\frac{2}{100}$. | $\frac{2}{100}$. | $\frac{2}{100}$. | $\frac{4}{1000}$. | $\frac{4}{1000}$. | $\frac{4}{1000}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g | g | g | g |
| Tl calculé. | 0,3935 | 0,3935 | 0,3935 | 0,3935 | 0,3935 | 0,2013 | 0,2013 | 0,2013 |
| Tl trouvé. | 0,3957 | 0,3925 | 0,3918 | 0,3928 | 0,3925 | 0,2018 | 0,2009 | 0,2012 |

*Influence de l'addition de quantités variables d'iodure de potassium.*

(Concentration constante de $\frac{1}{10000}$.)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| KI solution à $40^g$ au litre... | $1^{cm^3}$ | $2^{cm^3}$ | $5^{cm^3}$ | $10^{cm^3}$ |
| Tl calculé..... ........... | $5^{mg},38$ | $5^{mg},38$ | $5^{mg},38$ | $5^{mg},38$ |
| Tl trouvé................ | $5^{mg},44$ | $5^{mg},88$ | $5^{mg},88$ / $5^{mg},71$ | $5^{mg},23$ |

*Titrage en présence de sels ammoniacaux.*

(Concentration constante de $\frac{1}{1000}$.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sel ajouté. | $50^{cm^3}$ AmCl $\frac{1}{10}$ | $50^{cm^3}$ $AzO^3Am$ $\frac{1}{10}$ | $50^{cm^3}$ $SO^4Am^2$ $\frac{1}{10}$ |
| Tl calculé.. | $5^{mg}$,38 | $5^{mg}$,38 | $5^{mg}$,38 |
| Tl trouvé.. | $5^{mg}$,44 | $5^{mg}$,44 | $5^{mg}$,44 |

## Action de l'iodure de potassium sur un excès de sels thalliques : dosage des iodures.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'iodure de potassium, employé en excès, réagit sur le chlorure thallique d'après l'équation

$$TlCl^3 + 3KI = TlI + 3KCl + I^2.$$

La réaction est différente si l'on se place en présence d'un excès de sel thallique. Il ne se précipite pas, dans ces conditions, d'iodure thalleux mélangé d'iode (ou de periodure), comme on l'a maintes fois mentionné ; il y a seulement mise en liberté d'iode. Si la liqueur est suffisamment étendue, elle reste limpide et se colore en jaune plus ou moins intense. La réaction est la suivante :

$$TlCl^3 + 2KI = TlCl + 2KCl + I^2.$$

Il en résulte que le procédé de dosage volumétrique du thallium peut être transformé très facilement en un procédé de dosage volumétrique des iodures.

Il suffit en effet d'opérer en présence d'un excès de sel thallique ; l'iode mis en liberté est éliminé par simple ébullition de la liqueur. Lorsque tout l'iode est chassé, on titre la quantité de sel thallique non réduit. Si l'on est parti d'une quantité de sel thallique connue, la différence exprimera la quantité de $TlCl^3$ transformée en TlCl : on en déduira très simplement la teneur en iodure de la solution soumise à l'analyse.

Ce procédé de dosage des iodures est très rapide et suffi-

samment exact en solution très étendue. Il s'applique en présence des chlorures et des bromures. On doit opérer en solution de sel thallique dilué. Lorsque la solution ne renferme que des chlorures, l'iode peut s'éliminer sans aucune précaution en portant à l'ébullition. En présence des bromures, il faut éviter la surchauffe. Le mieux, dans ce cas, est d'entraîner la vapeur d'iode par un courant d'air. Lorsque tout l'iode a été chassé, la solution est incolore ou très faiblement colorée en jaune. On laisse refroidir et l'on titre le sel thallique.

La solution d'iodure utilisée renfermait 11g,550 d'iode au litre. Voici les chiffres trouvés à l'analyse :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ajouté KI en $cm^3$... | 1 | 1,1 | 3,0 | 3,0 | 3,1 |
| D'où I en mg...... | 11,55 | 12,70 | 34,65 | 34,65 | 35,80 |
| Trouvé I en mg.... | 11,22 | 12,56 | 34,98 | 34,38 | 36,30 |
| Ajouté KI en $cm^3$... | 4,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 | 10,5 |
| D'où I en mg...... | 46,20 | 57,75 | 57,75 | 115,50 | 121,27 |
| Trouvé I en mg.... | 46,20 | 57,42 | 58,70 | 117,5 | 123,80 |

Il semble que les dosages les plus exacts soient les dosages effectués en liqueur très étendue d'iodure; la solution de chlorure thallique utilisée pour le dosage renfermait environ 15g de chlorure au litre. Les prises d'essai variaient de $10^{cm^3}$ à $20^{cm^3}$. La concentration des liqueurs en iode était comprise entre $\frac{1}{2000}$ et $\frac{6}{1000}$.

Une série d'essais effectués en présence de bromures a donné les résultats suivants :

$1^l$ de la solution de K Br employée renfermait 6g,146 de sel au litre.

$1^l$ de la solution d'iodure à titrer renfermait comme précédemment 11g,550 d'iode au litre.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Ajouté KI en $cm^3$.. | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 |
| D'où iode en mg... | 11,55 | 11,55 | 11,55 | 11,55 | 23,10 |
| Ajouté K Br en $cm^3$. | 15 | 20 | 60 | 50 | 100 |
| Trouvé I en mg.... | 11,96 | 11,85 | 11,89 | 11,70 | 23,40 |

| | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. |
|---|---|---|---|---|---|
| Ajouté KI en $cm^3$.. | 3,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 | 10,0 |
| D'où iode en mg... | 34,65 | 57,75 | 57,75 | 115,5 | 115,5 |
| Ajouté KBr en $cm^3$. | 4,5 | 10 | 10 | 5 | 5 |
| Trouvé I en mg.... | 35,10 | 59,80 | 58,60 | 120,9 | 121,55 |

Ces chiffres montrent que les dosages sont bons avec des quantités d'iode très faibles.

Les expériences I, VI, VII, VIII, IX et X ont été faites en chassant l'iode par ébullition. Les expériences II à V ont été faites en entraînant la vapeur d'iode dans un courant d'air vers 60°-75°.

## CHAPITRE II.

### Action du chlore sur le chlorure thalleux : chlorures de thallium.

Nous étudierons successivement la chloruration du chlorure thalleux par voie sèche et la chloruration en présence de différents solvants.

#### ACTION DU CHLORE GAZEUX SUR LE CHLORURE THALLEUX, EN L'ABSENCE DE SOLVANTS.

Le chlore, en réagissant sur le chlorure thalleux, donne naissance, suivant les conditions de l'expérience, à du sesquichlorure, du bichlorure ou du perchlorure.

Dans une Note parue dans les *Comptes rendus* (¹), nous avons signalé l'action du chlore liquide sur le chlorure TlCl, comme donnant naissance au chlorure $Tl^2Cl^3$. L'étude de cette réaction que nous poursuivons nous a, depuis la publication de cette Note, amené à rectifier nos premières données. L'attaque du chlorure thalleux *par le chlore liquide parfaitement desséché* est à peine sensible et peut être considérée comme pratiquement nulle.

(¹) *Voir* THOMAS, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 840.

L'attaque ne se produit, et toujours d'une façon lente, que vers — 15°.

Jusqu'ici nous n'avons pu trouver les conditions de formation exclusive du chlorure $Tl^2Cl^3$, c'est-à-dire les conditions dans lesquelles le chlore en excès transforme intégralement le protochlorure $TlCl$ en sesquichlorure $Tl^2Cl^3$, sans donner de produits de chloruration plus avancée.

### Bichlorure de thallium $Tl^2Cl^4$.

L'existence de ce bichlorure, mise en doute par certains auteurs, est cependant bien certaine. C'est le produit qu'on obtient très régulièrement en chlorant le chlorure thalleux à température ordinaire, en l'absence de toute trace d'eau.

L'absorption du chlore est lente et exige plusieurs jours dès qu'on opère sur un poids un peu notable de matière. Le plus simple est d'abandonner le chlorure dans une atmosphère de chlore.

Le chlorure thalleux se transforme d'abord rapidement en sesquichlorure jaune, puis, beaucoup plus lentement, ce chlorure se transforme en une masse blanche très légèrement jaunâtre, très hygrométrique de bichlorure $TlCl^2$.

Cette masse peut être abandonnée pendant plus d'un mois en présence de chlore et en l'absence de toute trace d'eau, sans changer de poids. Si la dessiccation de l'atmosphère où on l'abandonne n'est pas complète, ce chlorure attire l'humidité en même temps qu'il fixe du chlore et se transforme en trichlorure hydraté.

Comme le sesquichlorure, le bichlorure fixe l'ammoniac (¹). Au contact de l'eau, ce bichlorure se dédouble avec formation de chlorure thallique et de sesquichlorure.

(¹) L'étude de ces combinaisons est achevée et fera l'objet d'un prochain Mémoire.

*Synthèse.*

| | g |
|---|---|
| Poids de matière................ | 1,0780 |
| Chlore fixé après 24 heures....... | 0,156 |
| » après 48 heures....... | 0,161 |
| » après 8 jours......... | 0,161 |
| » après 1 mois......... | 0,161 |

d'où l'on déduit :

| | |
|---|---|
| Cl fixé pour 100.................. | 14,93 |
| Théorie......................... | 14,84 |

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Cl...................... | 25,76 | 25,82 |
| Tl (différence)........... | 74,24 | 74,18 |

**Trichlorure anhydre $TlCl^3$.**

Les chlorures TlCl, $Tl^2Cl^3$ et $TlCl^2$, chauffés dans un courant de chlore, augmentent de poids; mais, quelle que soit la température à laquelle on opère, l'absorption ne correspond jamais à celle exigée pour la formation d'un trichlorure. Le procédé indiqué par Lamy [1] pour l'obtention de ce corps, et qui consistait à chauffer le chlorure thalleux vers son point de fusion dans un courant de chlore, ne donne qu'un produit à teneur en chlore variable, et toujours notablement inférieure à celle du trichlorure. Nous avons tenté la préparation de ce corps en tube scellé sous une pression de chlore de $6^{atm}$ à $7^{atm}$ et à une température inférieure à 150°. Dans un tube en verre épais fermé à un bout, courbé à la façon des tubes de Faraday et fortement refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, on fait arriver un courant de chlore. Lorsqu'on a liquéfié $7^{cm^3}$ à $8^{cm^3}$ de chlore, on arrête le courant gazeux, on introduit dans le tube une nacelle renfermant une petite quantité de chlorure thalleux, puis on

(1) LAMY, *loc. cit.*



scelle à la lampe. La partie du tube contenant le chlorure thalleux, entourée d'une toile métallique, peut être chauffée alors directement au moyen d'un bunsen. On règle la pression à l'intérieur du tube en faisant varier la température de la partie où le chlore s'est condensé.

Dans ces conditions la chloruration du chlorure thalleux peut aller jusqu'à $TlCl^3$, mais il est très probable que les limites entre lesquelles ce composé peut se former et se détruire sont assez voisines. Même en sublimant le produit formé, en tube scellé sous pression de chlore, on ne réussit pas à transformer tout le chlorure thalleux en trichlorure. La réaction a été poursuivie pendant 48 heures (quantité de chlorure thalleux employée, $1^g$ environ). Après ce laps de temps le tube contient un produit d'un blanc très pur, cristallisé, tacheté de parcelles à teinte jaunâtre. Il ne faut pas songer à séparer pour l'analyse ces deux produits, car à l'ouverture du tube ils s'hydratent beaucoup trop rapidement. Nous avons pu néanmoins réussir à séparer, exempte de toute matière jaunâtre, une petite quantité de produit blanc. Ce composé, dissous dans l'eau, se colore en rose par la plus faible trace d'une solution étendue de permanganate : on en peut donc conclure d'une façon certaine qu'il constitue le trichlorure anhydre à l'état pur.

Ce chlorure, chauffé dans le tube même où on l'a formé, paraît fondre vers 60°-70°.

### ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORURE THALLEUX EN PRÉSENCE DE SOLVANTS.

On sait depuis longtemps déjà que, par chloruration du chlorure thalleux, on obtient, au contact de l'eau, d'abord du sesquichlorure $Tl^2Cl^3$, puis du trichlorure $TlCl^3$ aq. Des solutions de trichlorure, Werther (1) avait réussi à

(1) WERTHER, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XCI, 1864, p. 385.

obtenir un monohydrate. Dans des conditions qui nous sont encore inconnues, le même savant avait obtenu accidentellement des cristaux déliquescents de formule

$$TlCl^3, 7,5H^2O.$$

Nous avons réussi à préparer au cours de nos recherches un hydrate bien défini $TlCl^3, 4H^2O$.

### Hydrate de trichlorure $TlCl^3, 4H^2O$.

Cet hydrate paraît, pour la première fois, avoir été signalé par M. R. Jos. Meyer, au cours de ses recherches sur le thallium. On l'obtient du reste très facilement d'après ses indications.

Du chlorure thalleux est mis en suspension dans l'eau; dans le mélange on fait arriver un courant de chlore, en ayant soin d'agiter fréquemment la solution. La dissolution du chlorure thalleux est très lente. Lorsqu'elle est terminée, on concentre la solution au-dessous de 60° jusqu'à consistance presque sirupeuse, puis on laisse cristalliser par refroidissement. On obtient ainsi de longues aiguilles incolores fondant à 36°-37°.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Tl | 53,12 | 53,34 |
| Cl | 27,76 | 27,84 |
| $H^2O$ (différence) | 19,12 | 18,82 |

*Propriétés.* — Le chlorure tétrahydraté est stable dans l'air peu chargé de vapeur d'eau. Sa tension de dissociation est du même ordre que la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. On peut se faire une idée de cette tension, et même la mesurer, en abandonnant un poids déterminé de chlorure dans la cage d'un hygromètre enregistreur. En notant à intervalles réguliers l'augmentation ou la diminution de poids du chlorure, on peut

construire une courbe indiquant la variation de poids en fonction de la variation de l'état hygrométrique. On est ainsi amené à fixer à cette tension, à une température de 17°, la valeur de $9^{mm},5$.

La solubilité de cet hydrate est considérable : 100 parties de solution renferment environ 86,2 parties de sel à 17°. La densité de la solution saturée, à la même température, est de 1,85. Les solutions se sursaturent avec une grande facilité.

*Essai de déshydratation.* — Le chlorure tétrahydraté, abandonné en présence d'anhydride phosphorique, d'acide sulfurique concentré ou même de soude ou de potasse, perd rapidement de l'eau en se liquéfiant; dans le liquide apparaissent ensuite, après un temps plus ou moins long, des cristaux le plus souvent hexagonaux. Par une déshydratation plus avancée encore et en opérant soit sur l'anhydride phosphorique, soit sur la soude, ces cristaux se transforment en une matière d'apparence cornée et très hygroscopique.

Les gros cristaux formés au cours de la déshydratation sont identiques avec le monohydrate signalé par R.-J. Meyer.

Le produit extrême de déshydratation serait constitué, d'après Cushmann (¹), par du trichlorure anhydre impur; d'après ce chimiste, en effet, on ne saurait déshydrater totalement le trichlorure sans lui faire perdre en même temps de l'eau et du gaz chlore. Afin d'élucider cette question, nous avons opéré la dessiccation dans différentes conditions.

1° *Dessiccation dans le vide en présence de potasse et en tube scellé.* — Dans un tube de verre communiquant d'une part avec un tube manométrique, d'autre part avec

(¹) Cushmann, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXIV, 1900, p. 222; t. XXVI, 1901, p. 505.

une trompe à mercure, on a placé deux nacelles renfermant l'une de la potasse, l'autre du chlorure thallique. On fait le vide dans l'appareil, puis on scelle le tube communiquant avec la trompe. Le système se trouve alors fermé par la colonne mobile de mercure du manomètre.

On détermine avant l'expérience le poids P de la nacelle à potasse et le poids P′ de la nacelle à chlorure. En abandonnant l'appareil à lui-même pendant un certain temps, on constate que la nacelle à potasse augmente de poids; chose tout à fait inattendue, il en est de même de la nacelle à chlorure :

| | | |
|---|---|---|
| Poids de chlorure initial.. | $1^g,625$ | (8 février) |
| Augmentation de poids de la nacelle à chlorure ... | $0^g,218$ | (16 juillet) |

Un examen même rapide du contenu de la nacelle y révèle la présence de quantités notables de calomel; cette présence de calomel dans la nacelle à chlorure ne peut s'expliquer que par la réduction du sel thallique par la vapeur de mercure. C'est là un phénomène curieux à noter et sur lequel il convient d'insister, car, si à température ordinaire la réduction du chlorure est susceptible de se produire dans une atmosphère de vapeur de mercure, dont la tension est extrêmement petite, il devient vraisemblable que cette réduction puisse également prendre naissance dans une atmosphère en contact avec des corps réducteurs même très légèrement volatils.

Si dans l'expérience précédente on interrompt, dès que le vide est fait dans l'appareil, la communication avec la trompe et avec le manomètre, on n'observe plus le même phénomène. La déshydratation du chlorure se produit très normalement, sans perte de chlore. Afin d'éviter que l'eau ne soit retenue mécaniquement par la matière desséchée, il est nécessaire d'opérer sur une très faible quantité de matière ($0^g,5$ environ). Un essai de déshydratation effectué

sur $0^g,321$ de chlorure nous a donné une perte en eau de 18,66 pour 100. Théorie : 18,82 pour 100.

Le dosage du chlore dans le produit desséché fournit le chiffre 34,38 pour 100. Théorie : 34,35 pour 100.

2° *Dessiccation à pression ordinaire, en présence de potasse, en tube scellé.* — La déshydratation se produit encore d'une façon totale ou presque totale :

| | Chlorure. | |
|---|---|---|
| Prise d'essai........ | 0,595 | (18 juillet) |
| Perte de poids...... | 0,104 | (16 novembre) |

D'où

$H^2O$ pour 100... Trouvé : 17,47 Calculé : 18,82

La perte de poids correspondant à la formation d'un monohydrate serait de 14,11 pour 100. Le dosage du chlore dans ce chlorure déshydraté nous a du reste fourni un chiffre très voisin de celui exigé par la théorie :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai : $TlCl^3$............. | 0,524 |
| Cl pour 100..................... | 34,08 |
| Calculé : Cl..................... | 34,35 |

3° *Dessiccation sur l'anhydride phosphorique dans un dessiccateur.* — Nous avons opéré un grand nombre de fois cette dessiccation qui conduit suivant les cas soit à un chlorure déshydraté tout à fait semblable à celui obtenu précédemment, soit à un chlorure déshydraté impur. Le premier se dissout dans l'eau très rapidement et sans laisser de résidu ; le second au contraire laisse, au contact d'une très petite quantité d'eau, un résidu d'apparence jaunâtre. L'un fournit pour le chlore des chiffres correspondant à la formule du trichlorure anhydre, l'autre donne un chiffre de chlore trop faible. Lorsque la dessiccation s'est opérée avec réduction partielle, on s'en aperçoit immédiatement à l'ouverture du dessiccateur : il se dégage une odeur très nette de gaz chlorhydrique plus

ou moins souillé de composés oxygénés du chlore. La présence de gaz chlorhydrique ne nous paraît pas pouvoir provenir d'une décomposition du trichlorure par l'eau, car cette décomposition ne pourrait conduire qu'à la formation de sesquioxyde noir dont la couleur viendrait souiller celle du trichlorure non décomposé. Or le chlorure altéré conserve sensiblement sa couleur primitive, quoique jaunissant légèrement à la surface. Si cet acide existait tout formé et sous forme d'impureté dans le chlorure employé, il ne pourrait s'y trouver que sous forme de chlorhydrate; il devrait communiquer à ce chlorure une hygroscopicité encore plus grande, car le chlorhydrate est si hygrométrique que son maniement à l'air est, pour ainsi dire, pratiquement impossible. Au cours de nos recherches, nous n'avons jamais observé pareille particularité.

Nous sommes beaucoup plus porté à croire que la réduction observée dans certaines de nos expériences provient de la réaction sur le chlorure de la matière ayant servi au graissage du couvercle du dessiccateur. La tension de vapeur des matières analogues au suif est notable déjà à température ordinaire, notable surtout si on la compare à la tension de vapeur du mercure dans les mêmes conditions. La réduction serait alors tout à fait identique à celle observée avec la vapeur de mercure : c'est l'attaque de la vapeur de la matière de graissage par le chlorure qui donnerait naissance au gaz chlorhydrique.

Des analyses de substances ainsi altérées par dessiccation montrent du reste que la réduction est peu avancée et que dans aucun cas on n'arrive au bichlorure $Tl^2Cl^4$ :

| Prise d'essai. | Cl trouvé. | $Tl^{III}$ (thallique). |
|---|---|---|
| 0,641 | 33,10 | |
| 0,272 | 33,10 | |
| 0,679 | 33,70 | 60,20 |

| | | $Tl^{III}$. |
|---|---|---|
| Cl calculé pour $TlCl^3$........ | 34,35 | 65,65 |
| » $Tl^2Cl^4$....... | 25,82 | 37,09 |

Le composé que nous désignerons dans la suite sous le nom de *chlorure anhydre* a été toujours préparé par voie humide, par abandon dans un dessiccateur sur l'anhydride phosphorique. Toutes les préparations dans lesquelles la présence de gaz chlorhydrique a été mise en évidence au moment de l'ouverture du dessiccateur ont été considérées comme mauvaises et, par suite, n'ont pas été utilisées.

Ce chlorure thallique possède les propriétés suivantes : Suivant la marche de la déshydratation, il se présente soit en masse cornée plus ou moins translucide, soit en petites lamelles d'apparence hexagonale. Il se dissout dans une très petite quantité d'eau, sans laisser de résidu ; il se dissout également bien dans la plupart des solvants usuels tels que l'alcool et l'éther. A l'air humide, il se liquéfie rapidement en donnant une solution sursaturée de chlorure hydraté, solution qui, sous la moindre influence, se prend immédiatement en masse cristalline. La transformation en chlorure hydraté est parfois si rapide qu'il est souvent impossible d'observer la liquéfaction. Ce chlorure fond à 25°, c'est-à-dire beaucoup plus bas que le chlorure obtenu en tube scellé, et se décompose bien au-dessous de 100°.

M. R.-Jos. Meyer (1), qui a signalé une combinaison éthérée de trichlorure, a étudié la déséthération de ce composé. Il est parvenu à préparer ainsi, par une voie différente, du chlorure anhydre. Ce chlorure anhydre fond comme celui provenant de la déshydratation du chlorure à $4H^2O$ à 25°.

Est-on là en présence de deux modifications diverses d'un même chlorure ou bien le chlorure préparé par voie humide retient-il des traces d'eau non décelables à l'analyse d'une façon certaine, ce qui en abaisserait le point de fusion? C'est une question qu'il est impossible de trancher à l'heure actuelle.

(1) R.-Jos. Meyer, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXXII, 1902, p. 72.

THERMOCHIMIE. — *Chaleur de dissolution du trichlorure anhydre.*

Deux expériences ont été faites en dissolvant respectivement

$4^g,486$ et $6^g,226$ de chlorure dans $100^{cm^3}$ d'eau.

*Expérience* n° 1. — La dissolution du chlorure ($4^g,486$) dégage, dans les conditions de l'expérience, une quantité de chaleur susceptible d'élever de 1°,69 la température du mélange.

Cette élévation de température correspond à un dégagement de chaleur tel que

$$TlCl^3_{sol} + nH^2O = TlCl^3_{diss} + 8^{Cal},38.$$

*Expérience* n° 2. — Le dégagement de chaleur observée provoque une élévation de température de 1°,66. On en déduit pour la réaction

$$TlCl^3_{sol} + nH^2O = TlCl^3_{diss} + 8^{Cal},47.$$

On peut donc admettre comme chiffre moyen $8^{Cal},43$.

*Chaleur de dissolution du trichlorure hydraté* $TlCl^3.4H^2O$.

*Expérience* n° 1. — On a dissous dans $100^{cm^3}$ d'eau $6^g,999$ de trichlorure. La dissolution se fait avec absorption de chaleur. Celle-ci détermine, dans les conditions de l'expérience, un abaissement de température de 0°,47. On en déduit

$$TlCl^3.4H^2O_{sol} + nH^2O = TlCl^3_{diss} - 2^{Cal},12.$$

*Expérience* n° 2. — Poids de chlorure : $6^g,853$. Différence de température observée : — 0°,46. On en déduit :

$$TlCl^3, 4H^2O_{sol.} + 4H^2O = TlCl^3_{diss.} \ldots\ldots\ldots \quad -2^{Cal},12$$

Par conséquent

$$TlCl^3_{sol.} + 4H^2O_{liq.} = TlCl^3, 4H^2O_{sol.} \ldots\ldots \quad +10^{Cal},55$$

Comme on connaît la chaleur de formation du chlorure en dissolution :

$$TlCl^3_{gaz.} + 4H^2O = TlCl^3_{diss.} \ldots\ldots\ldots \quad +89^{Cal},250 \quad (^1),$$

les données précédentes permettent de calculer la chaleur de formation du chlorure anhydre. On a :

$$Tl + Cl^3_{gaz.} = TlCl^3_{sol.} \ldots\ldots\ldots \quad +80^{Cal},82$$
$$TlCl_{sol.} + Cl^2_{gaz.} = TlCl^3_{sol.} + (80,8 - 48,6) \text{ soit} \ldots \quad +32^{Cal},2$$

Cette chaleur de formation est du même ordre de grandeur que la chaleur de formation des chlorures anhydres d'antimoine et de bismuth.

*Action du gaz chlorhydrique sur le chlorure hydraté : formation de chlorhydrate de chlorure.* — Lorsque, sur du chlorure thallique hydraté, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique bien desséché, le chlorure fond immédiatement en même temps qu'il augmente de poids. L'absorption correspond à $1^{mol}$ de gaz pour $1^{mol}$ de chlorure.

Pratiquement un poids connu de chlorure est placé dans une nacelle, et celle-ci dans un tube de verre. On fait, sur la nacelle, arriver le courant gazeux : l'absorption est extrêmement rapide. Lorsque l'on juge la réaction terminée, on remplace le courant de gaz chlorhydrique par un courant d'air sec de façon à éliminer l'excès de gaz maintenu en dissolution dans le chlorhydrate formé :

| | |
|---|---|
| Poids de matière.............................. | $0^g,710$ |
| Augmentation de poids par absorption de HCl. | $0^g,071$ |

Le composé liquide formé a donc absorbé en HCl pour 100 : 9,09. Théorie : 9,53 pour la formation d'un monochlorhydrate.

En abandonnant très longtemps la masse liquide en présence de déshydratant énergique ($SO^4H^2$, $P^2O^5$), on

(1) J. Thomson, *Thermochimie*, t. III, p. 354.

arrive à obtenir le chlorhydrate à l'état solide; après cristallisation, l'augmentation de poids correspond à la formule $TlCl^3$, HCl, $3H^2O$. Il constitue alors de longues aiguilles s'hydratant à l'air avec une rapidité extrême. Par dissolution dans l'eau, ce chlorhydrate se dissocie complètement, comme le montrent les mesures thermochimiques. On a, en effet,

$$TlCl^3_{diss.} + HCl_{diss.\ en\ excès} = (TCl^3 + HCl)_{diss.} \ldots\ldots \quad -0^{Cal},2$$

*Expérience.* — Une solution de chlorure renfermant $10^g,172$ de chlorure hydraté et $200^{cm^3}$ d'eau a été mélangée à $251^{cm^3}$ d'une solution d'acide chlorhydrique renfermant $1^g,263$ de gaz HCl. Le phénomène thermique est si petit qu'on peut l'attribuer aux erreurs expérimentales.

Le chlorure anhydre ne se combine pas au gaz chlorhydrique.

(Pour l'action qu'exerce le gaz bromhydrique sur le chlorure hydraté voir Chapitre III.)

L'instabilité du trichlorure de thallium permet de se rendre compte immédiatement de l'action catalytique qu'exerce le chlorure thalleux dans la chloruration de différents composés organiques et en particulier dans la chloruration des carbures et de leurs dérivés halogénés [Page (1)].

Le chlore réagit tout d'abord sur le chlorure thalleux, puis le chlorure au maximum qui prend naissance est réduit ultérieurement en chlorure inférieur par le carbure. Il nous a semblé intéressant d'étudier d'un peu plus près cette réaction; ayant eu l'occasion de signaler le rôle complexe que peut jouer dans des conditions analogues le chlorure ferrique (2), il était curieux de rechercher si

(1) PAGE, *Ann. de Liebig*, t. CCXXV, 1884, p. 201.

(2) V. THOMAS, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1211; t. CXXVII, 1898, p. 184. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, 1897, p. 459; t. XXI, 1899, p. 181 et 286.

les sels de thallium présenteraient les mêmes particularités.

Nous avons étudié, à cet effet, la chloruration de la benzine monobromée et monoiodée ainsi que la chloruration du *p*.-dibromobenzène.

*Chloruration du bromure de phényle.* — Cette chloruration a été effectuée au voisinage de 100°; elle conduit à la série des chlorobromures $C^6H^{[6-(n+1)]}Cl^nBr$. En arrêtant la chloruration en temps voulu, on peut ainsi obtenir les trois monochlorobromobenzènes isomériques et un mélange pratiquement très pénible à séparer, bouillant entre 228°-238°, de formule brute $C^6H^3Cl^2Br$.

Malgré tout le soin apporté dans nos recherches, nous n'avons pu mettre en évidence la formation des chlorodérivés ne renfermant plus de brome.

*Chloruration du p.-dibromobenzène.* — La chloruration, conduite comme celle du dérivé monobromé, fournit la même série de chlorobromures $C^6H^{[6-(n+1)]}Cl^nBr$. Il y a en même temps chloruration et substitution de un atome de chlore à un atome de brome.

Dans les produits de la réaction, nous avons retrouvé les mêmes dérivés chlorés que ceux formés dans la chloruration du dibromobenzène en présence de chlorure ferrique, et en particulier le trichloromonobromo dérivé fusible à 138°.

*Chloruration du monodiobenzène.* — La chloruration a été opérée entre 60° et 100°. Quelle que soit la durée de l'expérience, on obtient toujours un mélange complexe de chloroiodures. Certes une petite quantité d'iode est mise en liberté; mais, si l'iode de l'iodure a été déplacé et remplacé par du chlore, la substitution ne porte que sur une partie extrêmement petite de l'iodure de phényle.

La séparation des produits formés est très pénible et ne présente, par elle-même, aucun intérêt. Nous nous

sommes simplement attaché à caractériser les produits les plus abondants, afin de nous rendre compte de la marche de la chloruration.

Nous avons, entre autres, isolé les trois isomères $C^6H^4ClI$ et un composé $C^6H^3Cl^2I$ fusible à 106°-107°. Traité par l'acide azotique fumant, ce composé perd de l'iode et donne un dérivé mononitré fusible à 57°,5-58°. Ce corps est, par suite, très vraisemblablement identique avec le composé signalé par Istrati ([1]). En prolongeant l'action de l'acide azotique, on obtient deux dérivés polynitrés; l'un est en aiguilles blanches ou très légèrement jaunâtres, fusibles à 177°, l'autre cristallisé en petites lamelles d'un jaune doré rappelant à s'y méprendre, par son aspect extérieur, les lamelles chatoyantes d'iodure de plomb. Chauffées, ces lamelles se volatilisent avec une extrême facilité et fondent lorsqu'on les projette sur le bloc Maquenne porté au préalable à 279°.

Nous n'avons pu isoler en quantité suffisante et à l'état de pureté, ces deux polynitrodérivés. Toutefois, il nous paraît probable, étant donné leur mode de formation, que le composé incolore représente un dérivé dinitré, et le composé jaune en lamelles, le trinitrodérivé.

Tous nos efforts pour isoler, des produits de la réaction, des dérivés d'addition ont échoué et il est très probable que de tels composés ne peuvent ici prendre naissance.

Il résulte donc de ces expériences que la chloruration en présence du chlorure thalleux est tout à fait comparable à la chloruration effectuée en présence de chlorure ferrique. Comme ce dernier, le chlorure thalleux permet le remplacement partiel du brome par le chlore, même avec les carbures aromatiques.

Si l'on veut étudier la chloruration du chlorure thalleux en présence de solvants organiques, il est donc

---

([1]) ISTRATI, *Bull. Soc. Sc. Bucarest*, t. II, p. 8.

nécessaire de choisir convenablement ces solvants. Nous avons opéré en présence de chloroforme et de tétrachlorure de carbone.

Une petite quantité de chlorure thalleux est mise en suspension dans le solvant bien desséché, puis le solvant saturé de chlore. La chloruration s'effectue très lentement. Au fur et à mesure de l'absorption du chlore, on sature le solvant de gaz en y faisant arriver du chlore sec. Dans ces conditions, le chlorure thalleux se transforme en chlorure $Tl^2Cl^4$. La chloruration ne peut être poussée plus loin.

*Chloruration dans le chloroforme.* — Analyse du produit formé :

| | |
|---|---|
| Cl trouvé | 25,30 |
| » calculé | 25,82 |

Pendant la chloruration, le chloroforme s'attaque lentement : il y a formation de tétrachlorure et production de gaz chlorhydrique. Le chiffre de chlore trouvé est trop faible par suite, vraisemblablement, d'une réduction très légère du bichlorure par le chloroforme : cette réduction semble pouvoir se produire déjà à froid.

*Chloruration dans le tétrachlorure.* — Analyse du produit formé :

| | |
|---|---|
| Cl trouvé | 26,13 |
| » calculé | 25,82 |

## CHAPITRE III.

### Action du brome sur le bromure thalleux.

L'action du brome sur le bromure thalleux est en tous points comparable à l'action qu'exerce le chlore sur l'halogénure correspondant. En se plaçant dans des conditions convenables, on peut obtenir la série

$$Tl^2Br^3,\quad Tl^2Br^4 \quad \text{et} \quad TlBr^3.aq.$$

Aucune des méthodes que nous avons essayées pour l'obtention du tribromure anhydre n'a conduit au résultat cherché.

ACTION DU BROME SUR LE BROMURE THALLEUX PAR VOIE SÈCHE.

Le brome réagit sur le bromure thalleux en donnant naissance à du bibromure $Tl^2Br^4$. La préparation de sesquibromure ne paraît pouvoir être faite par ce procédé.

Nous avons chauffé en tube scellé 17g de protobromure avec la quantité théorique de brome pour la formation du sesquibromure. En maintenant le mélange plusieurs heures à 100°, le brome disparaît complètement. Le contenu du tube, après réaction, n'est pas homogène. Au milieu d'une masse jaunâtre on distingue des parties fortement colorées en rouge et d'autres de coloration brunâtre. La masse portée à température de fusion avec quelques précautions ne perd pas de brome. Par refroidissement, on obtient un magma non homogène. Cette masse ressemble du reste tout à fait à celle qui prend naissance par la fusion du sesquibromure préparé par voie humide, et, comme elle, consiste en un mélange de cristaux jaunes et de cristaux rouges, mais plus ou moins souillé d'un produit brunâtre.

BIBROMURE $Tl^2Br^4$. — Le bibromure $Tl^2Br^4$ représente le produit de bromuration normal du bromure thalleux, en présence d'un excès de brome.

Un bon procédé de préparation consiste à chauffer le bromure thalleux en tube scellé avec le brome à une température voisine de 100°. La combinaison se produit déjà à froid avec un dégagement de chaleur considérable ; elle est complète, à chaud, après 5 à 6 heures de contact. Après réaction, on chasse l'excès de brome en chauffant sur une grille à gaz.

Le bromure ainsi préparé constitue un corps d'un jaune foncé.

Il est un peu soluble dans le brome. Au contact de l'eau, ce dibromure se dédouble en bromure thallique et bromures inférieurs. Suivant la quantité d'eau, on obtient soit le sesquibromure, soit un mélange à proportions variables de sesquibromure et de protobromure (*voir* plus loin *sesquibromure*).

*Analyse.*

| | |
|---|---|
| Br trouvé........................ | 43,92 |
| » calculé........................ | 43,95 |

ACTION DU BROME SUR LE BROMURE THALLEUX EN PRÉSENCE DE SOLVANTS.

Nous avons opéré cette bromuration en présence de l'eau, du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

I. — *Action du brome sur le bromure thalleux en présence de l'eau.*

La bromuration au contact de l'eau conduit, en présence d'un excès de brome, au tribromure; une bromuration plus ménagée peut donner soit le sesquibromure, soit le bibromure.

Sesquibromure $Tl^2Br^3$. — La préparation de ce bromure est assez délicate, car, au contact de l'eau, il se décompose avec une grande facilité en tribromure et en un mélange à teneur en brome variable, comprise entre les limites extrêmes $Tl^2Br^3$ et TlBr.

Le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant :

On humecte $4^g$ à $5^g$ de bromure thalleux de quelques grammes d'eau, puis on ajoute lentement du brome en agitant (environ $0^{cm^3},5$). Il se forme dans ces conditions un produit jaunâtre. On ajoute $50^{cm^3}$ d'eau, puis l'on porte à l'ébullition. En général, on n'arrive pas à tout dissoudre : il reste le plus souvent une matière blanche constituée par

du bromure thalleux. On filtre bouillant dans une fiole refroidie énergiquement par un courant rapide d'eau froide. Il se dépose presque immédiatement des cristaux rouge vif. Ces cristaux constituent le sesquibromure. On les recueille sur un filtre, puis on essore sur plaque poreuse.

*Analyse.*

Prise d'essai... 0,4145 AgBr......... 0,5610

d'où

Br trouvé..... 37,05 Calculé........ 37,13

Le sesquibromure est en petites lamelles, facilement décomposables par l'eau. Chauffé, il fond en un liquide qui se solidifie, suivant les conditions du refroidissement, en donnant des cristaux rouges ou des cristaux jaune franc.

Ce composé déjà signalé par Willm (Thèse, *loc. cit.*) est décrit par ce savant comme un corps rouge orangé ou rouge. Il le préparait soit par décomposition du dibromure par l'eau (méthode n° 1), soit par précipitation d'un mélange de sel thalleux et de sel thallique par le bromure de potassium (méthode n° 2), soit en ajoutant en proportions convenables du protobromure de thallium à une solution de tribromure (méthode n° 3). Les analyses rapportées dans son Mémoire indiquent pour tous les corps un excès de brome, excès souvent très notable :

| | Corps préparés par les méthodes : | | |
|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. |
| Br en plus de TlBr... | 15,24 | 12,60 | 12,55 |
| » .... | 14,52 | » | » |
| | corps rouges | lamelles à reflets mordorés | corps rouge |

Théorie.......................... 12,34

Nous avons effectué de nombreuses préparations de ce corps, soit par décomposition du dibromure, soit par bromuration directe du bromure thalleux. Très souvent, sous l'influence d'un refroidissement trop lent, d'une dilution trop grande, nous avons obtenu, au lieu de cristaux d'un rouge intense, des lamelles rouge orangé ou même orangées; dans aucun cas, nous n'avons observé la formation de corps renfermant plus de brome que n'en exige la formule $Tl^2Br^3$; par contre, tous les corps à nuances rouge orangé ou orangées donnent, à l'analyse, des chiffres trop faibles de brome.

*Analyse du corps rouge orangé provenant de la décomposition du dibromure :*

Br (total)... 34,22 Théorie..... 37,05

*Analyse du corps orangé provenant de la bromuration de* TlBr :

Br (total)... 29,53 Théorie..... 37,05

Quelle que soit du reste la composition du composé, il est d'une homogénéité parfaite, si bien que le sesquibromure doit être considéré comme partageant la propriété que possède le sesquichlorure de fournir avec le protosel correspondant une série de cristaux mixtes.

Bibromure $Tl^2Br^4$. — Ce composé prend naissance dans les conditions mentionnées par Willm; mais, par suite de la décomposition hydrolytique qu'il subit, il est toujours préférable pour préparer ce corps d'opérer par voie sèche.

Tribromure, $TlBr^3, 4H^2O$. — C'est le composé que l'on obtient très régulièrement en traitant, en présence de l'eau, le bromure thalleux par un excès de brome. Le bromure thalleux se dissout peu à peu. Lorsque la dissolution est achevée, on concentre la liqueur à une douce chaleur vers 30°-40°. Pour une concentration suffisante, la solution cristallise par refroidissement. Quelquefois,

cependant, cette solution peut rester très longtemps en sursaturation ; le plus simple pour faire cesser la sursaturation consiste à refroidir la solution très fortement en un point, au moyen d'un jet de gaz carbonique. Pendant la concentration, il est nécessaire d'éviter toute surchauffe sous peine de voir se produire la décomposition d'une partie du tribromure. Si la concentration est poussée trop loin la même décomposition se produit : on est averti de cette décomposition par la coloration jaune que prend la liqueur et par l'odeur du brome mis en liberté.

Ce tribromure se présente en longues aiguilles à peine teintées de jaune, très solubles dans l'eau, et beaucoup plus instables que le chlorure correspondant. Il fond vers 40°.

La composition de ce tribromure se déduit facilement de la façon dont il se comporte lorsqu'on cherche à le déshydrater, et de sa teneur en brome.

| | |
|---|---|
| Br trouvé pour 100 .................. | 46,12 |
| Br calculé........................... | 46,51 |

*Essai de déshydratation dans le vide.* — Le bromure hydraté se décompose dans le vide, même à température ordinaire; il y a perte d'eau et de brome : en même temps le bromure prend une teinte jaune foncé. Le produit solide de décomposition est constitué par du bromure $Tl^2Br^4$. La perte de poids est de 29,7 pour 100. La théorie indique, pour la réaction

$$TlBr^3, 4H^2O = TlBr^2 + Br + 4H^2O,$$

une perte de 29,45.

La différence observée entre le chiffre théorique et le chiffre expérimental a pour cause la difficulté assez grande qu'on éprouve pour la dessiccation complète du composé.

*Essai de déshydratation à l'air libre.* — Ce tétra-

hydrate perd en effet du brome et de l'eau, non seulement dans le vide, mais déjà lentement lorsqu'on le maintient dans un courant d'air à une température voisine de 30°. Le résidu de la décomposition est toujours constitué par le bibromure.

*Thermochimie : Chaleur de dissolution du tribromure.*

*Première expérience.* — $5^{g},853$ de sel ont été dissous dans $100^{cm^3}$ d'eau. Le dégagement de chaleur est susceptible de provoquer une élévation de température de — $0°,240$. On en déduit la chaleur de dissolution

$$TlBr^3, 4H^2O_{sol.} + nH^2O = TlBr^3_{diss.} - 2^{Cal},245.$$

*Deuxième expérience.* — Poids de matière dissoute dans $100^{cm^3}$ d'eau, $6^{g},169$. Abaissement de température, $0°,267$. D'où l'on calcule :

$$TlBr^3_{liq.} 4H^2O_{sol.} = TlBr^3_{diss.} - 2^{Cal},278.$$

Nous admettrons comme valeur probable — $2^{Cal},2$.

La chaleur de formation du tribromure à l'état dissous étant connue,

$$Tl + Br^3_{liq.} + eau = TlBr^3_{diss.} + 56^{Cal},8,$$

on peut calculer facilement la chaleur de formation du sel cristallisé :

$$Tl + Br^3_{liq.} + 4H^2O_{liq.} = TlBr^3, 4H^2O_{sol.} + (56^{Cal},8 + 2^{Cal},2),$$

soit $59^{Cal}$.

*Action des hydracides sur le bromure hydraté.* — Le gaz bromhydrique réagit à la température ordinaire sur le bromure thallique. Le phénomène est en tous points comparable à celui observé avec le chlorure thallique. Le bromhydrate obtenu doit être d'une hygroscopicité extrême, car, lorsque toute absorption a séché, on peut laisser le

liquide obtenu très longtemps en présence de déshydratant sans observer la cristallisation du bromhydrate.

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,522 |
| Augmentation du poids après absorption de HBr.. | 0,080 |

Après réaction la masse liquide contient donc en HBr pour 100 :

| | |
|---|---|
| Trouvé | 13,29 |
| Calculé pour la formation d'un monobromhydrate.. | 13,80 |

Quoique le bromhydrate n'ait pu être isolé à l'état solide, il est à présumer qu'il correspond à la formule $TBr^3, HBr, 3H^2O$.

Le gaz chlorhydrique est absorbé par le bromure ; l'absorption correspond à la formation du corps

$$TlBr^3ClH + aq.$$

Ces combinaisons des hydracides avec le bromure thallique sont complètement dissociées au contact de l'eau. Le mélange de solutions de bromure avec des solutions soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide bromhydrique ne donne lieu à aucun phénomène thermique.

Le bromhydrate de bromure prend encore naissance par l'action du gaz bromhydrique sur le chlorure hydraté. La réaction se passe en deux temps ; dans une première phase, le chlorure se liquéfie et se transforme en une dissolution de bromhydrate de chlorure, ou plus exactement en une dissolution renfermant le corps

$$TlCl^3BrH.$$

Puis, dès que l'absorption du gaz correspond à la formule précédente, on voit le liquide dégager de petites bulles gazeuses comme s'il était porté à l'ébullition ; on constate en même temps le départ du gaz chlorhydrique ; c'est la deuxième phase du phénomène, la substitution du

chlore au brome :

$$TlCl^3BrH + 3HBr = TlBr^4H + 3HCl.$$

Le chlorure anhydre réagit à basse température (vers — 50°) sur le gaz bromhydrique. Il est très vraisemblable qu'il se forme là des chlorobromures du type $TlX^3$, mais ceux-ci sont très instables, car, en laissant revenir à température ordinaire le produit de la réaction, celui-ci se décompose avec dégagement de *brome*.

II. — *Action du brome sur le bromure thalleux en présence du chloroforme.*

La bromuration est très lente. Elle conduit, comme produit ultime de bromuration, à $TlBr^2$.

*a.* 0g,3140 de matière ont absorbé en 8 jours une quantité de brome telle que le produit formé contenait :

Br.......... 40,80 Théorie........ 43,95

*b.* 0g,2190 de matière ont absorbé en 15 jours une quantité de brome telle que le produit formé contenait :

Br.......... 44,07 Théorie........ 43,95

III. — *Action du brome sur le bromure thalleux en présence de tétrachlorure de carbone.*

La marche de la bromuration est en tout point comparable à celle de la bromuration en présence de chloroforme.

*a.* 0g,3865 de matière ont fourni, par bromuration prolongée pendant 8 jours, un produit renfermant :

Br.......... 39,06 Théorie........ 43,95

*b.* 0g,1045 de matière ont fourni, par bromuration prolongée pendant 15 jours, un produit titrant, en brome :

Br.......... 43,35 Théorie........ 43,95

## CHAPITRE IV.

### Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de solvants.

Nous avons vu dans les chapitres précédents, qu'en prenant certaines précautions élémentaires, on pouvait obtenir, suivant son bon vouloir, par fixation régulière du Cl sur le chlorure thalleux ou du brome sur le bromure thalleux en présence d'eau, la série des sels haloïdes,

$$Tl^2Cl^3,\quad Tl^2Cl^4 \quad \text{et} \quad Tl^2Cl^2aq.$$
$$Tl^2Br^3,\quad Tl^2Br^4 \quad \text{et} \quad TlBr^3aq.$$

Le processus de cette transformation paraît, *a priori,* d'une extrême simplicité; en réalité il est complexe, et la formation des différents chlorures ou bromures intermédiaires est le résultat de réactions nombreuses prenant naissance en dissolution, et dont nous avons essayé de nous rendre compte, en étudiant l'action qu'exerce le brome sur le chlorure thalleux.

En admettant une fixation régulière de l'halogène sur le chlorure thalleux on devrait avoir, suivant la quantité de brome employée, les réactions suivantes :

$$2TlCl + Br = Tl^2Cl^2Br,$$
$$2TlCl + 2Br = Tl^2Cl^2Br^2.$$

L'expérience montre qu'on obtient en général des corps correspondant à des formules toutes différentes. En particulier l'addition d'un atome de brome à $2^{mol}$ de chlorure conduit au chlorobromure $Tl^4Cl^3Br^3$. Tout semble se passer comme si, à froid, il y avait déplacement d'une partie du chlore par le brome et fixation du brome sur le produit formé.

#### COMBINAISONS DU TYPE $Tl^2X^4$.

Si à une petite quantité de chlorure thalleux, mis en suspension dans l'eau, on ajoute un excès de brome, le

chlorure thalleux se dissout rapidement avec élévation de température. La solution obtenue par évaporation à l'air libre prend assez rapidement une consistance sirupeuse; la solution renferme alors, comme nous le démontrerons plus loin, un chlorobromure $TlClBr^2$ (1). Quelquefois, pendant l'évaporation, il se produit dans la liqueur quelques flocons brun noirâtre. Ces flocons sont constitués par de l'oxyde thallique, provenant d'une réaction secondaire, l'hydrolyse du chlorobromure.

Si l'on continue l'évaporation, dans le vide, sur l'acide sulfurique, on obtient un produit de décomposition de ce chlorobromure du type $Tl^2X^4$, de composition $Tl^3Cl^2Br^4$. Celui-ci se dédouble facilement au contact de l'eau, à la façon du dibromure $Tl^2Br^4$, en donnant un composé thallique qui se dissout et un composé du type $Tl^2X^3$ qui se précipite par suite de sa faible solubilité.

En procédant du reste d'une façon inverse, c'est-à-dire en ajoutant à une même quantité de chlorure thalleux des quantités croissantes de brome, on passe de même du composé du type $TlX$ aux composés

$$Tl^2X^3, \quad Tl^2X^4 \quad \text{et} \quad TlX^3.$$

### Chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$.

*Préparation.* — Pour préparer ce composé bien cristallisé, le mieux est de traiter le chlorure thalleux par un excès de brome et d'évaporer la solution dans le vide sur l'acide sulfurique. En même temps qu'il se dégage de grandes quantités de vapeurs colorées, se déposent de petits cristaux jaunes. Afin que ceux-ci ne soient pas souillés pas l'oxyde noir de thallium produit simultanément en très petite quantité, on arrête l'évaporation dans le vide lorsqu'il reste encore un peu de liquide.

(1) Ou tout au moins renferme du chlore, du brome et du thallium dans les rapports exigés par cette formule.

L'oxyde de thallium est alors facilement éliminé par décantation du liquide. On dessèche ensuite totalement en reportant dans le vide sur l'acide sulfurique. Les cristaux ainsi recueillis renferment :

| | Trouvé. | Calculé pour $Tl^2Cl^3Br^4$. |
|---|---|---|
| Tl (thalleux)........ | 30,81 | 30,51 |
| Br.................. | 31,29 | 31,90 |
| Cl.................. | 7,37 | 7,08 |

Ce composé a été obtenu, par le même procédé, par R.-J. Meyer et Carl Wiegand [1]. On l'obtient encore en traitant le chlorure thalleux par une quantité de brome insuffisante pour la transformation totale du sel thalleux en sel thallique.

*Propriétés.* — Le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ forme de petites prismes d'apparence orthorhombique de couleur jaune soufre et qui paraissent se ternir par une exposition prolongée au contact de l'air. Pulvérisés, ils donnent une poudre d'un jaune très clair inaltérable à l'air.

L'eau, à température ordinaire, les décompose; à chaud la décomposition est beaucoup plus rapide. Le phénomène est rendu visible par suite du changement de couleur qu'éprouvent les cristaux. Du jaune pâle, la couleur vire au jaune foncé; en même temps une certaine quantité du produit passe en dissolution.

Pour étudier cette décomposition au contact de l'eau, nous avons placé $15^g$ de chlorobromure en présence de $500^{cm^3}$ d'eau froide. La décomposition se produit immédiatement. Afin de faciliter la décomposition, le chlorobromure est trituré au contact de l'eau pendant un certain temps ; après quoi l'on recueille le produit insoluble qui s'est formé, il représente en poids un peu plus de la moitié du chlorobromure employé.

---

(1) Carl Wiegand, *Dissertation Inaugurale*, Berlin, 25 février 1899 et R. Jos. Meyer, *Zeits. anorg. Ch.*, t. XXIV, 1900, p. 321.

Le produit brut ainsi obtenu fournit des chiffres ne correspondant à aucune formule simple. Les nombres ci-dessous sont les nombres limites obtenus avec les produits de différentes préparations effectués en variant la quantité d'eau.

| | | |
|---|---|---|
| Cl | 9,86 | 10,47 |
| Br | 18,80 | 19,15 |

On se trouve là en présence d'un mélange, comme il est facile de le démontrer. Par dissolution dans l'eau, du produit brut de la réaction, il se sépare à la surface du liquide une très légère pellicule blanchâtre constituée en grande partie par du bromure thalleux, mélangé d'une petite quantité de chlorobromure.

*Analyse.*

| | |
|---|---|
| Trouvé pour Cl | 4,76 |
| » » Br | 23,03 |
| Calculé pour TlBr | |
| » » Cl | 0,00 |
| » » Br | 28,17 |

La solution laisse déposer des lamelles hexagonales (quelquefois de rares aiguilles groupées en forme de fougère) fortement colorées en rouge; mais, au fur et à mesure que la température s'abaisse, la coloration des cristaux vire à l'orange. On les recueille à différentes températures et on les sèche. Après un certain temps, souvent très court, la coloration est nettement orangée et l'on ne saurait distinguer le corps qui prend ainsi naissance de celui obtenu en partant directement du chlorure thalleux et du brome (*voir* plus loin).

Les analyses montrent que ces cristaux correspondent à la formule $Tl^4Cl^3Br^3$.

*Analyse.*

| | 1er dépôt. | 2e dépôt. | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Br | 20,33 | 20,44 | 20,64 |
| Cl | 9,35 | 9,11 | 9,16 |

La présence dans le dépôt de petites quantités d'aiguilles n'en change pas sensiblement la composition.

Il s'ensuit que la décomposition du chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ peut être représentée par l'équation :

$$(1) \qquad 2Tl^3Cl^2Br^4 = Tl^4Cl^3Br^3 + \underbrace{(Tl^2 + Cl + Br^5)}_{\text{En solution.}}$$

La formation de sel thalleux résulte d'une réaction secondaire s'effectuant suivant la relation :

$$(2) \qquad 4Tl^3Cl^2Br^4 = 3TlBr + Tl^4Cl^3Br^3 + \underbrace{5(TlClBr^2)}_{\text{En solution.}}$$

D'après l'équation (1) 100 parties de chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ devraient donner par décomposition 58 parties de chlorobromure $Tl^4Cl^3Br^3$. D'après l'équation (2), le rendement serait seulement de moitié. Nous avons dit précédemment que l'expérience indique un rendement légèrement supérieur à 50 pour 100.

L'acide chlorhydrique réagit sur $Tl^3Cl^2Br^4$ à la façon de l'eau ; toutefois le chlorobromure formé du type $Tl^2X^3$ (ou $Tl^4X^6$) subit à nouveau l'action de cet acide et paraît en partie ramené au type TlX. L'acide bromhydrique se comporte d'une façon semblable, mais la réaction est un peu plus compliquée, l'acide chlorhydrique étant déplacé, partiellement tout au moins, par l'acide bromhydrique.

Les acides oxygénés, l'acide sulfurique et l'acide azotique par exemple, mettent en liberté, surtout à chaud, une grande quantité d'halogène.

Le brome au contact d'une petite quantité d'eau le dissout très facilement avec formation de sel thallique.

Sous l'action de la chaleur, vers 150°, il fonce légèrement de couleur, puis il fond à 165° en un liquide jaune, paraissant déjà à cette température éprouver un commencement de décomposition. A plus haute température, la décomposition est beaucoup plus rapide ; il se dégage de grandes quantités de brome, et, si l'on ne dépasse pas 360°,

le résidu consiste en une masse orangée, formée de petites lamelles et appartenant très probablement au type $Tl^4X^6$ (ou $Tl^2X^3$).

COMPOSÉS DU TYPE $Tl^4X^6$ (ou $Tl^2X^3$).

On a décrit un assez grand nombre de chlorobromures appartenant à cette série. Ils ont été préparés à l'aide d'une des méthodes suivantes :

1° *Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de l'eau.* — MM. Carl Wiegand et L. Jos. Meyer (¹) ont obtenu un chlorobromure de formule brute $Tl^6Cl^5Br^2$, qu'ils envisagent comme un mélange de TlCl avec un nouveau chlorobromure $Tl^4Cl^4Br^2$.

M. Cushmann (²) attribue à ce corps la formule

$$Tl^5Cl^5Br^2.$$

2° *Action du chlore sur le bromure thalleux en présence de l'eau.* — MM. Carl Wiegand et R. Jos. Meyer ont obtenu un composé $Tl^4Cl^2Br^4$ décomposable par l'eau avec formation de chlorobromure $Tl^4Cl^3Br^3$.

3° *Action de* TlCl *sur* $TlBr^3$ *dissous.* — MM. Carl Wiegand et R. Jos. Meyer ont obtenu le corps $Tl^4Cl^4Br^2$, M. Cushmann, $Tl^4Cl^3Br^3$.

4° *Action de* TlBr *sur* $TlCl^3$ *dissous.* — D'après les chimistes allemands, il se forme $Tl^4Cl^4Br^2$ ; d'après M. Cushmann, on obtiendrait encore un composé

$$Tl^4Cl^3Br^3,$$

mais ce composé serait isomérique de celui formé par l'action du bromure thallique sur le chlorure thalleux.

5° *Décomposition des chlorobromures du type* $Tl^2X^4$ *au contact de l'eau.* — Le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$, obtenu par MM. R. Jos. Meyer et Carl Wiegand, se dédouble

(¹) *Loc. cit.*

(²) CUSHMANN, *Amer. chem. J.*, t. XXIV, 1900, p. 222.

en donnant naissance, au contact de l'eau bouillante, au composé $Tl^4Cl^3Br^3$. Le chlorobromure $Tl^4Cl^4Br^2$ se dédouble d'une façon semblable.

D'après tous ces travaux, il semblerait donc qu'il existe trois chlorobromures du type $Tl^4X^6$ correspondant respectivement aux formules

$$Tl^4Cl^2Br^4, \quad Tl^4Cl^3Br^3 \quad \text{et} \quad Tl^4Cl^4Br^2.$$

Dans le cours de nos recherches nous avons toujours obtenu un chlorobromure de composition bien définie $Tl^4Cl^3Br^3$. Celui-ci, dans certain cas, était mélangé d'une très petite quantité d'un chlorobromure de formule $Tl^4Cl^4Br^2$. Ces recherches ont porté principalement sur l'étude du produit brut provenant de la réaction du brome sur le chlorure thalleux.

L'action du brome sur le chlorure thalleux, à froid et au contact de l'eau, donne une poudre jaune, dont la composition n'est pas constante et dépend de la quantité de brome ajoutée. En faisant varier la quantité de brome, ajoutée pour une molécule de $TlCl$ entre 0 et 1 atome, la composition du composé qui prend naissance oscille entre les limites exprimées par les deux formules $TlCl$ et $Tl^4Cl^3Br^3$.

Un grand nombre d'expériences ont été faites en opérant de la façon suivante :

On délaie $9^g,6$ de chlorure thalleux avec un peu d'eau ($50^{cm^3}$ à $100^{cm^3}$ par exemple), puis on ajoute $2^g$ de brome, c'est-à-dire une quantité supérieure à celle nécessaire théoriquement pour transformer tout le chlorure thalleux en halogénure du type $Tl^2X^3$.

On obtenait ainsi, quand tout le brome avait disparu, une poudre jaune insoluble à froid. On ajoutait une grande quantité d'eau, de façon à faire environ $1^l$, puis on portait à l'ébullition jusqu'à ce que tout ce qui était susceptible de se dissoudre fût passé en solution.

Pendant la chauffe, on remarque une légère hydrolyse. La liqueur était alors filtrée de façon à avoir une solution bien limpide. La solution était soumise à des cristallisations fractionnées.

En abandonnant la liqueur à un refroidissement très lent, on observe au voisinage de 40° un dépôt de petites lamelles hexagonales. Lorsque la température atteint 33° on recueille le produit formé dont le poids atteint près de 2g (produit n° 1). Entre 33° et 24° (température du laboratoire où étaient faites les expériences), on obtient un nouveau dépôt tout à fait semblable d'aspect au précédent et de poids à peu près égal (produit n° 2).

La liqueur était alors concentrée et sa concentration était telle que, par refroidissement, on obtenait environ 3g d'un produit se différenciant nettement des précédents en ce qu'il n'était pas homogène (produit n° 3). Il était constitué en grande partie par des aiguilles très nettes, groupées souvent en forme de fougères. Ces aiguilles étaient mélangées à des lamelles hexagonales analogues à celles des dépôts précédents.

Tous ces produits, du reste, ont une couleur orangée plus ou moins foncée. Les aiguilles possèdent l'intensité de coloration la plus grande.

Si l'on continue à concentrer la liqueur mère, on observe encore la formation de lamelles hexagonales (produit n° 4), puis, lorsque la concentration est poussée plus loin, on obtient à nouveau des aiguilles.

Malheureusement nous n'avons pu réussir à préparer directement ces aiguilles exemptes de lamelles. Les conditions qui permettaient de les préparer indépendamment des lamelles hexagonales nous sont encore complètement inconnues. Deux faits seulement doivent être considérés comme bien démontrés, à savoir : l'influence qu'exerce sur la formation de ce corps, d'une part, la concentration de la solution, et, d'autre part, la vitesse de refroidissement.

Pour observer la formation d'aiguilles, il nous a semblé nécessaire d'opérer en dissolution concentrée et d'éviter tout refroidissement brusque.

Voici les résultats de dosages se rapportant aux différents produits d'une même préparation :

Produit n° 1. Homogène. Lamelles hexagonales.

| | |
|---|---|
| AgCl + *n*AgBr | 84,51<br>84,13 |
| Cl | 8,96 |
| Br | 20,58 |
| Tl (thalleux) | 52,35 |

Produit n° 2. Homogène. Lamelles hexagonales.

| | |
|---|---|
| AgCl + *n*AgBr | 84,51<br>85,03 |
| Cl | 8,75 |
| Br | 20,90 |
| Tl (thalleux) | 52,53 |

Produit n° 3. Aiguilles mélangées de lamelles hexagonales.

| | |
|---|---|
| AgCl + *n*AgBr | 84,92<br>83,13<br>84,46 |
| Cl | 10,79 |
| Br | 17,34 |

Produit n° 4. Lamelles hexagonales orangées, homogènes.

| | |
|---|---|
| AgCl + *n*AgBr | 84,20 |
| Cl | 11,52 |
| Br | 16,15 |

Quelles que soient du reste les préparations, ces nombres sont constants. L'analyse de composés correspondant à ceux des n°s 1 et 2, et provenant de différentes préparations, a donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| AgCl + *n*AgBr | 84,91<br>84,83 | 84,46<br>84,85 | 85,30<br>84,84 |
| Cl | 8,94 | 8,84 | 9,13 |
| Br | 20,44 | 20,53 | 20,70 |

Pour les produits homogènes ou non, notés précédem-

ment n$^{os}$ 3 et 4, nous avons trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| AgCl + *n* AgBr | 84,60 | 84,13 / 84,53 |
| Cl | 10,43 | 10,07 |
| Br | 17,77 | 18,88 |

Ces résultats analytiques sont intéressants et montrent nettement que, dans les conditions de nos expériences :

1° Les premiers dépôts ont toujours même composition et correspondent exactement à la formation $Tl^4Cl^3Br^3$ qui exige :

| | |
|---|---|
| AgCl + *n* AgBr | 85,54 |
| Cl | 9,16 |
| Br | 20,64 |

2° La teneur en brome s'abaisse, et celle du chlore augmente en même temps qu'apparaissent les aiguilles.

3° Les dépôts qui se forment après l'apparition des premières aiguilles, même lorsqu'ils sont constitués totalement par des lamelles hexagonales, se distinguent des dépôts précédents par une teneur moindre en brome et une teneur en chlore plus élevée. Dans ces conditions, un point important nous restait à élucider. Les aiguilles qui se forment en même temps que les lamelles ont-elles même composition que ces dernières, ou correspondent-elles à un autre rapport atomique entre le thallium, le chlore et le brome?

Afin de résoudre le problème, nous nous sommes vus contraints d'opérer sur un poids beaucoup plus élevé de chlorure thalleux et de séparer une à une les aiguilles formées.

A cet effet, nous sommes partis des proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| TlCl | 36$^g$ |
| Br | 3$^{cm^3}$ |
| Eau | 2$^l$ |

Le dépôt obtenu a été traité par l'eau bouillante et la solution abandonnée à elle-même dans un endroit convenablement chauffé pour éviter tout refroidissement brusque. Les cristaux qui se déposent sont recueillis, et les aiguilles triées une à une en faisant usage d'une loupe de faible grossissement ; puis, comme souvent les aiguilles portent avec elles accolées à leur flanc de petites lamelles hexagonales, il faut recommencer le triage en prenant une loupe plus forte et au besoin un microscope. En huit jours, on peut arriver à obtenir une quantité de matière suffisante pour procéder à plusieurs analyses.

Celles-ci ne laissent aucun doute sur la nature du produit qui correspond à la formule $Tl^3Cl^4Br^2$.

| | 1er dépôt. | 2e dépôt. | Calculé. |
|---|---|---|---|
| $AgCl + nAgBr$...... | 84,65 | 85,96 | 84,97 |
| Cl.................. | 13,32 | » | 12,70 |
| Br.................. | 14,53 | » | 14,31 |

Les lamelles et les aiguilles paraissent appartenir au même système.

On passe du reste très facilement des lamelles aux aiguilles et réciproquement. On peut répéter indéfiniment l'expérience en prenant une solution saturée à chaud (à une même température ou à température variable) telle que celle obtenue au moment de la précipitation de $Tl^4Cl^3Br^3$ et en laissant refroidir plus ou moins rapidement. Suivant les conditions expérimentales, les aiguilles sont plus ou moins abondantes et apparaissent plus tôt ou plus tard.

Ce phénomène nous montre nettement combien sont complexes les conditions d'équilibre qui régissent la formation de tel ou tel chlorobromure.

Si c'est surtout le chlorobromure $Tl^4Cl^3Br^3$ qui prend naissance dans la décomposition de $Tl^3Cl^2Br^4$, l'obtention d'aiguilles $Tl^3Cl^4Br^2$ est intéressante, car ce corps repré-

senterait le chlorobromure hypothétique que M. Carl Wiegand a préparé, mélangé avec TlCl (formule brute $Tl^5Cl^5Br^2$). Il serait identique aux lamelles $Tl^4Cl^4Br^2$ signalées par M. Cushmann.

Aiguilles et lamelles jouissent du reste des mêmes propriétés. Elles subissent sous l'action de la chaleur, soit lorsqu'on les chauffe directement, soit lorsqu'on les chauffe en présence de la solution d'où elles se sont déposées, un changement de coloration remarquable. A chaud elles deviennent d'un rouge sang. Le phénomène se produit du reste à température très peu élevée. Vers 35°, la coloration vire déjà d'une façon très nette. Cette coloration rouge disparaît plus ou moins rapidement par le refroidissement et fait place à la coloration orangée primitive. Chauffés au bloc Maquenne, les deux chlorobromures attaquent le cuivre et fondent vers 240°.

Les chlorobromures du type $Tl^4X^6$ sont intéressants au point de vue théorique. La théorie de Werner comme celle du reste de Blomstrand-Jörgensen, sur la constitution des sels doubles, permet de prévoir pour de tels composés l'existence de deux isomères.

On pourrait, par exemple, dans la théorie de Blomstrand-Jörgensen, avoir les deux isomères :

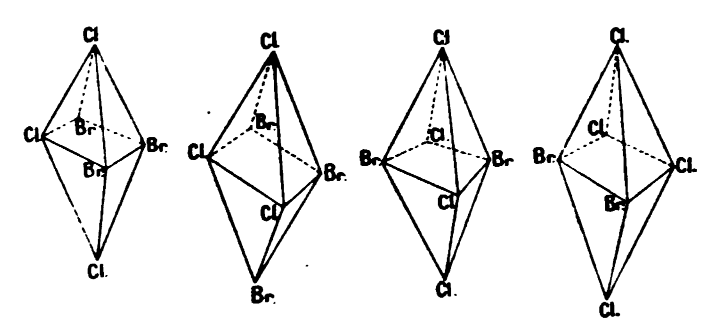
$$Tl \begin{cases} Br - TlCl \\ Br - TlCl \\ Br - TlCl \end{cases} \qquad Tl \begin{cases} Cl - TlBr \\ Cl - TlBr \\ Cl - TlBr \end{cases}$$

et

$$Tl \begin{cases} Br - TlCl \\ Br - TlCl \\ Cl - TlCl \end{cases} \qquad Tl \begin{cases} Cl - TlBr \\ Cl - TlBr \\ Cl - TlCl \end{cases}$$

Avec l'hypothèse de Werner, on devrait admettre un atome de thallium placé au centre d'un octaèdre, et les deux sels de même composition deviendraient stéréoisomères d'après la place des atomes du groupe $Tl^1X^6$ :

On aurait ainsi, pour ces deux isomères, les formules :




M. Cushmann considère comme stéréoisomères les deux chlorobromures $Tl^4Cl^3Br^3$ obtenus dans les conditions suivantes :

1° A du bromure thalleux, mis en suspension dans l'eau chaude, on ajoute une solution diluée de chlorure thallique; il se produit un composé orangé; par dissolution à l'ébullition et refroidissement, il se dépose en lamelles hexagonales orangées.

Pour abréger nous désignerons ce composé sous le nom de *composé α*.

2° A du chlorure thalleux, mis en suspension dans une grande quantité d'eau chaude, on ajoute une solution chaude et concentrée de bromure thallique; il se produit un composé rouge sang qui, par dissolution à chaud et refroidissement de sa solution, se dépose à nouveau en cristaux hexagonaux rouge sang (cristaux β).

Le dérivé α est stable, le dérivé β semble au contraire caractérisé par son instabilité. Nous n'avons pas répété les expériences mentionnées par le savant américain, car les détails manquent à ce sujet. Toutefois nous avons été frappés de ce que les faits observés par nous n'aient pas attiré l'attention, aussi bien celle de M. Cushmann que celle de MM. Wiegand et R.-Jos. Meyer. Dans aucun Mémoire, il n'est fait mention d'aiguilles de composition

$Tl^4Cl^4Br^2$; dans aucun Mémoire le changement de coloration produit par une élévation de température ne se trouve signalé.

Nous ne croyons pas cependant, d'après ce que M. Cushmann nous a appris de ces stéréoisomères, que ceux-ci soient identiques avec nos modifications orangée et rouge que nous avons signalées précédemment. Le dérivé β ne s'obtiendrait qu'en présence d'un excès de bromure thallique et le dérivé α en présence de chlorure thallique, De plus, la variété orangée, au contact d'une dissolution de bromure thallique, se transformerait en variété rouge d'après le processus ci-dessous :

$$\underset{\text{Orangé.}}{TlCl^3, 3TlBr} + 3TlBr^3 \rightarrow 3[TlBr^3, TlBr] + TlCl^3,$$

$$3[TlBr^3, TlBr] + TlCl^3 \rightarrow 3[TlBr^3, TlCl] + TlBr^3,$$

$$3[TlBr^3, TlCl] + (H^2O)^n \rightarrow \underset{\text{Variété rouge.}}{3[TlBr^3, 3TlCl]} + 2TlBr^3 + (H^2O)^n.$$

Rappelons que M. Cushmann ([1]) a soulevé, lui-même, une grosse objection au sujet de ces sels isomériques ou tout au moins au sujet de leur mode de formation. Au cours d'une étude détaillée des conductibilités des sels de thallium, il a reconnu la dissociation de ces chlorobromures en solution et s'exprime ainsi dans son Mémoire :

« From these facts it appears that, on solution, the » salt $TlBr^3$, $3TlCl$, dissociates into $TlBr^3$ and $3TlCl$, » and that the compound that will appear on cooling is » conditionned by an equilibrium depending on the tem- » perature and the solubility of the products of the » thallous salt and the double salt respectively. On the » other hand, if $TlBr^3$ and $TlCl^3$ exist in solution, and » these compounds are in turn dissociated, so that halogen » ions exist, it is difficult to see why both isomers, on » recrystallization, retain their caracteristic individuality » instead of, at least in part, passing into each other... »

([1]) *American chemical Journal*, t. XXIV, p. 235.

COMPOSÉS DU TYPE $TlX^3$.

En traitant du chlorure thalleux, en présence de l'eau à froid, par un léger excès de brome, on obtient aisément la dissolution complète du chlorure; la liqueur tient en dissolution un nouveau chlorobromure $TlClBr^2$, aq.

En opérant comme nous l'avons indiqué au Chapitre précédent (préparation du tribromure), on arrive à isoler de la dissolution, sous forme de longues aiguilles à peine teintées de jaune, un hydrate de formule $TlClBr^2, 4H^2O$.

*Analyse :*

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Br | 34,11 | 33,93 |
| Cl | 7,32 | 7,52 |

Ce chlorobromure partage toutes les propriétés des hydrates de chlorure et de bromure. Dans le vide, même à température ordinaire, il perd du chlore et du brome et se transforme en chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$. La transformation

$$3TlClBr^2, 4H^2O \rightarrow Tl^3Cl^2Br^4 + 4H^2O + Cl + Br^2$$

exige une perte de poids de 29,09

L'expérience indique 29,53 pour 100.

Chauffé, il fond vers 40°; même à cette température, il subit un commencement de décomposition; cette décomposition conduit encore au chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$.

Il se combine aux hydracides; l'augmentation de poids observée correspond à la formation des différents composés

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $TlClBr^2, HCl$,aq | 7,47 | 7,74 |
| $TlClBr^2, HBr$,aq | 17,5 | 17,18 |
| $TlBr^3HBr$,aq | 27,4 | 26,65 |

L'analogie entre le bromure et le chlorure thalliques, et l'apparence presque identique de leurs tétrahydrates nous ont donné de suite à penser que ce chlorobromure ne représentait, en réalité, qu'un mélange de chlorure et de

bromure ou peut-être de cristaux mixtes. Cette hypothèse nous semblait d'autant plus séduisante que diverses préparations nous avaient fourni des chiffres d'analyse s'écartant assez sensiblement de ceux exigés par la formule $TlClBr^2, 4H^2O$. En particulier, le rapport $\frac{\text{at. Cl}}{\text{at. Br}^2}$ paraît, dans certaines expériences, sensiblement inférieur à $\frac{1}{2}$.

Une étude plus approfondie de ce corps nous a paru par suite intéressante. Nous avons déterminé sa chaleur de dissolution.

La décomposition qu'éprouve le chlorobromure soit dans le vide, soit sous l'action de la chaleur fait immédiatement écarter l'hypothèse d'un mélange mécanique. Cette décomposition, qui conduit à $Tl^3Cl^2Br^4$, devrait logiquement conduire, dans le cas de mélange, à un corps de formule différente; on devrait, en effet, avoir, les deux halogénures se décomposant comme s'ils étaient seuls,

$$TlCl^3, 2TlBr^3, 12H^2O \rightarrow TlCl^3, 2TBr^2, [Tl^3Cl^3Br^4].$$

Le phénomène thermique qui accompagne la dissolution de ce chlorobromure dans l'eau fait également rejeter cette hypothèse.

*Expérience n° 1.* — Prise d'essai : $2^g,782$ dissous dans $100^{cm^3}$.

Le phénomène thermique qui se produit détermine un abaissement de température de $-0°,175$. D'où l'on calcule

$$TlClBr^2, 4H^2O_{sol.} = TlClBr^2_{diss.} - 2^{Cal},90.$$

*Expérience n° 2.* — Prise d'essai : $3^g,184$, dissous dans $100^{cm^3}$.

Abaissement de température observé : $0°,1895$. D'où

$$TlClBr^2 4H^2O_{sol.} = TlClBr^2_{diss.} - 2^{Cal},87.$$

La rapidité de la dissolution donne pour la détermination de cette constante une grande exactitude, et nous ne

pouvons attribuer à des erreurs expérimentales les différences observées entre la chaleur de dissolution de ce chlorobromure et les chaleurs de dissolution des hydrates de chlorure et de bromure, toutes deux sensiblement égales à $-2^{Cal},2$.

*Chaleur de formation.* — La chaleur de formation du chlorobromure peut être facilement déterminée en considérant les cycles suivants :

*Premier cycle :*

$$(TlCl^3, 4H^2O)_{sol.} + (H^2O)^n = TlCl^3{}_{diss.} + a^{cal},$$
$$2(TlBr^3, 4H^2O)_{sol.} + (H^2O)^n = 2TlBr^3{}_{diss.} + b^{cal},$$
$$TlCl^3{}_{diss.} + 2TlBr^3{}_{diss.} = 3TlClBr^2{}_{diss.} + c^{cal}.$$

*Deuxième cycle :*

$$(TlCl^3, 4H^2O)_{sol.} + 2(TlBr^3, 4H^2O)_{sol.}$$
$$= 3(TlClBr^2, 4H^2O)_{sol.} + x^{cal},$$
$$3(TClBr^2, 4H^2O)_{sol.} + (H^2O)^n = 3(TClBr^2, 4H^2O)_{diss.} + d^{cal}.$$

On doit avoir

$$a + b + c = x + d,$$

d'où

$$x = a + b + c - d.$$

Nous connaissons $a$, $b$ et $d$, il reste à déterminer $c$.

L'expérience montre que par mélange des solutions de chlorure et bromure, quelles que soient du reste les teneurs respectives de ces solutions en chlorure et bromure, la quantité de chaleur dégagée est pratiquement nulle. On a, par exemple,

$$\frac{TlCl^3}{3} + \frac{2TlBr^3}{3} + (H^2O)^n = TlClBr^2{}_{diss.} + 0^{Cal},047.$$

Il en résulte immédiatement la dissociation complète des chlorobromures en dissolution.

Dans ces conditions, on a

$$-x = 2,1 + (2,2 \times 2) - 3 \times 2,9,$$
$$x = +2^{Cal},2,$$

ce qui permet de considérer la réaction

$$\left(\frac{TlCl^3, 4H^2O}{3}\right)_{sol.} + \left(\frac{2TlBr^3 4H^2O}{3}\right)_{sol.} = TlClBr^2, 4H^2O_{sol.}$$

comme dégageant sensiblement $0^{Cal},7$.

Nous nous bornons, pour le moment, à enregistrer ce résultat numérique, nous réservant de discuter, à la fin de notre Travail, les conclusions que l'on en peut tirer, soit en faveur de l'existence de cristaux mixtes, soit en faveur de l'existence d'une combinaison chimiquement définie.

### ACTION DU BROME SUR LE CHLORURE THALLEUX EN PRÉSENCE DE QUELQUES SOLVANTS ORGANIQUES.

Ainsi qu'il ressort des expériences rapportées précédemment, on ne saurait, par addition successive de brome au chlorure thalleux, obtenir, au contact de l'eau, les chlorobromures intermédiaires d'addition normaux tels que $Tl^2Cl^2Br$ (soit $Tl^4Cl^4Br^2$) et $Tl^2Cl^2Br^2$. Les réactions, en d'autres termes, ne se passent pas suivant les équations :

$$2TlCl + 1^{at} \text{ de } Br = Tl^2Cl^2Br,$$
$$2TlCl + 2^{at} \text{ de } Br = Tl^2Cl^2Br^2.$$

On peut expliquer ces anomalies, semble-t-il, en adoptant l'une des deux hypothèses suivantes :

1° L'addition d'une quantité de brome, aussi faible soit-elle, à du chlorure thalleux donne naissance au chlorobromure d'addition normal $TlClBr^2$, aq. Celui-ci, au contact d'un excès de sel thalleux, est réduit partiellement avec formation de chlorobromures appartenant aux types $Tl^4X^6$ et $Tl^2X^4$.

2° Le brome se fixe régulièrement sur le chlorure thalleux en donnant des dérivés d'addition normaux, à savoir : $Tl^4Cl^4Br^2$ et $Tl^2Cl^2Br^2$. Ceux-ci, dissociables au contact de l'eau, sont susceptibles de se décomposer, en engendrant, dans des conditions déterminées, des chlorobro-

mures renfermant pour 1[at] de thallium moins de 1[at] de chlore.

Afin de donner à ces deux hypothèses quelque vraisemblance et même de faire l'une plus admissible que l'autre, nous avons étudié la bromuration du chlorure thalleux, en présence de solvants organiques, non susceptibles de provoquer la dissociation des produits formés dès le début. Les solvants dont nous avons fait usage sont le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure $CCl^4$.

En présence de ces différents solvants, la bromuration du chlorure thalleux se différencie nettement de la bromuration en présence de l'eau en ce que la fixation du brome s'arrête sitôt qu'on atteint le terme $Tl^2X^4$. Un point non moins intéressant à noter est la non-formation des composés d'addition normaux. Comme lorsqu'on opère en présence de l'eau, il se forme toujours des chlorobromures renfermant pour 1[at] de thallium moins de 1[at] de chlore.

*Action du brome sur* TlCl *en présence de chloroforme.*

On traite 4g,8 de chlorure thalleux par une solution chloroformique de brome renfermant 40g de solvant et 2g,8 de brome. Il faut abandonner longtemps dans un flacon bouché à l'émeri et agiter fréquemment. Le chlorure thalleux prend rapidement une teinte jaune qui augmente d'abord d'intensité et paraît ensuite pâlir légèrement. Après une huitaine de jours de contact, on recueille le produit, on lave avec le chloroforme et l'on sèche.

Les analyses assignent à ce composé la formule

$$Tl^3Cl^2Br^4.$$

| | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| AgCl + *n*AgBr .......... | 104,31 | 104,02 | 103,58 |
| Cl ...................... | 7,76 | 7,80 | 7,08 |
| Br ...................... | 30,67 | 30,98 | 31,90 |

Comme on le voit, le composé retient un léger excès

de chlore ; il faut en chercher la cause dans la difficulté qu'on éprouve à effectuer la transformation d'une façon complète. Si l'on évapore la solution d'où l'on a séparé la poudre jaune, on obtient de fines aiguilles de même composition.

### *Action du brome sur* TlCl *en présence de sulfure de carbone.*

Le sulfure de carbone est un très mauvais solvant pour effectuer la bromuration du chlorure thalleux. La réaction est complexe.

On peut supposer que deux phénomènes se produisent en même temps : d'une part la bromuration du chlorure thalleux avec mise en liberté de chlore ; d'autre part l'action des halogènes sur le sulfure de carbone.

Le rôle joué par le solvant peut être mis en évidence très simplement : il suffit d'abandonner plusieurs jours dans un tube à essai une petite quantité de chlorure de thallium, de sulfure de carbone et de brome. Après un temps suffisant, il se dégage des vapeurs à odeur très caractéristique de composés halogénés du soufre.

Il est bien certain que, dans une telle réaction, le chlorure thalleux a pour rôle principal celui de « porteur d'halogène » (comparer Chap. II).

En recherchant ce que dans la réaction devient le chlorure thalleux primitivement ajouté, on se rend facilement compte qu'il ne se borne pas à faciliter l'halogénation du sulfure de carbone. Il entre lui-même en jeu et se retrouve, après réaction, sous forme de dibromure $Tl^2Br^4$, plus ou moins impur.

En partant, par exemple, des proportions

$$TlCl, 4^g,8 \quad Br, 2^g,4 \quad CS^2, 40^g,$$

et abandonnant le mélange environ un mois, on obtient une poudre jaune. On la recueille, on lave au chloroforme et l'on sèche.

Les analyses de ce produit ont donné :

| | Trouvé. | | Calculé pour $TlBr^2$. |
|---|---|---|---|
| $AgCl + nAgBr$.... | 94,73 | 94,24 | » |
| Cl................ | 3,23 | 4,51 | » |
| Br................ | 34,77 | 32,55 | 43,93 |

Ce produit, comme on le voit, est loin d'être pur : il renferme à côté du dibromure $TlBr^2$ du chlorure non complètement transformé. Toutefois il est bien hors de doute qu'on se trouve bien là dans la série de $Tl^2X^4$. Du reste, en effectuant la bromuration en présence d'une petite quantité de solvant et d'un excès de brome, la bromuration du chlorure thalleux peut être totale. Il est nécessaire ici de laver très soigneusement le produit obtenu pour le séparer des autres produits de réaction.

On a ainsi trouvé dans une opération

| | |
|---|---|
| $AgCl + nAgBr$........................ | 101,90 |
| Cl.................................... | 0,23 |
| Br.................................... | 43,31 |

La théorie exige

$$Tl^2Br^4 = 43,93 \text{ pour } 100.$$

Dans cette réaction le chlorure thalleux est donc susceptible d'échanger complètement son chlore contre du brome.

*Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de tétrachlorure de carbone.*

On abandonne pendant plusieurs jours un mélange de tétrachlorure de carbone et de chlorure thalleux avec un excès de brome. On observe les mêmes phénomènes qu'en employant le chloroforme comme solvant. Le produit est, après réaction, recueilli, filtré et lavé avec du tétrachlorure de carbone. Il est constitué par le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ impur mélangé de $Tl^2Br^4$ :

| | Trouvé. | | Calculé pour $Tl^3Cl^2Br^4$. |
|---|---|---|---|
| $AgCl + nAgBr$... | 104,79 | 104,70 | 103,58 |
| Br.............. | 33,97 | 33,50 | 31,90 |
| Cl.............. | 6,13 | 6,33 | 7,08 |

Si l'on opère avec du tétrachlorure souillé même de très faible quantité de sulfure de carbone, il y a bromuration presque totale, en même temps qu'on perçoit très nettement l'odeur d'halogénure de soufre. La sensibilité de la réaction est telle qu'on peut l'utiliser comme procédé de recherche du sulfure de carbone dans le tétrachlorure.

Nous avons obtenu aussi, avec du tétrachlorure impur, un produit correspondant à la composition suivante :

| | Trouvé. |
|---|---|
| $AgCl + nAgBr$ | 102,38 |
| Br | 43,18 |
| Cl | 0,28 |

Le bromure $Tl^2Br^4$ exige

$$Br = 43,93.$$

Ces quelques essais ne confirment en aucune façon les hypothèses les plus plausibles *a priori* sur le mécanisme de bromuration du chlorure thalleux.

Si les deux hypothèses précédemment envisagées permettent une explication rationnelle des faits observés en faisant usage de l'eau comme solvant, ni l'une ni l'autre ne conviennent en présence des solvants organiques. Puisqu'en aucun cas nous ne pouvons, en de tels milieux, arriver jusqu'aux sels thalliques, il serait tout à fait illogique de faire reposer sur la formation de ces composés la théorie de la bromuration. D'autre part, si la deuxième hypothèse présentait quelque ressemblance, nous devrions obtenir en bromant, en présence d'un excès de brome, le dérivé d'addition normal TlBrCl. Que ce dérivé ne prenne pas naissance en présence de sulfure de carbone, rien de plus naturel, car dans une réaction aussi complexe les échanges des halogènes entre eux peuvent être interprétés facilement. Que ce dérivé ne prenne pas naissance en présence de chloroforme, le fait paraît quelque peu anormal. Mais que, dans la réac-

tion du brome sur le protochlorure de thallium en présence de tétrachlorure de carbone, le composé $Tl^3Cl^2Br^4$ soit encore formé, voilà un point qui nous paraît inconciliable avec notre hypothèse primitive.

Le remplacement direct du chlore par le brome choque quelque peu et celui-ci ne paraît réalisable qu'à la condition de faire intervenir la formation de chlorure de brome. A la suite de recherches très délicates, M. Lebeau (1) a pensé pouvoir nier l'existence de combinaisons définies de chlore et de brome. Nous ne pensons pas toutefois que ces expériences soient concluantes..., tout au moins dans le sens où ce savant a conclu. Suivant nous, elles démontrent seulement, d'une façon indiscutable, la non-existence d'une seule combinaison définie, car tous les résultats auxquels il est arrivé concordent aussi bien avec l'hypothèse de la non-formation de composé défini, ou la formation de deux chlorures de brome, facilement dissociables.

Le phénomène thermique qui accompagne la dissolution du chlore dans le brome rend du reste vraisemblable la formation, même à température ordinaire, de composé chimique, et les réserves faites par M. Berthelot nous paraissent s'appliquer bien plus au degré de dissociation du chlorure de brome qu'à son existence elle-même (2).

Dans ces conditions, la formation de chlorure de brome me paraît être encore la meilleure hypothèse à invoquer pour l'explication rationnelle de l'action qu'exerce sur le chlorure thalleux le brome en dissolution dans le tétrachlorure de carbone (3).

(1) Lebeau, *C. R.*, t. CXLIII, 1906, p. 589.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, 1880, p. 375.

(3) Ce Travail était déjà imprimé lorsque parut le Mémoire de M. Bartha J. Karsten (*Zeit. anorg. Ch.*, t. LIII, 4 mai 1907, p. 365) confirmant la non-existence des chlorures de brome, et rendant, par suite, beaucoup plus nébuleux encore le mécanisme de transformation des sels thalleux en sels thalliques.

# RECHERCHES SUR LE SULFATE FERRIQUE;

PAR M. A. RECOURA.

---

Le but de ces recherches a été de mettre en évidence quelques-unes des propriétés fort curieuses du sulfate ferrique. Elles ont porté notamment sur la constitution des dissolutions très concentrées de ce sel, sur le mécanisme très spécial de la formation du sulfate ferrique hydraté solide par évaporation de ces dissolutions ou par hydratation du sulfate anhydre à l'air humide; elles ont établi l'existence de deux états isomériques du sulfate ferrique hydraté $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$ possédant une constitution et des propriétés notablement différentes. Enfin elles ont montré la très grande tendance qu'a le sulfate ferrique à se combiner avec l'acide sulfurique pour donner naissance à un composé très bien défini, que j'ai appelé l'*acide ferrisulfurique*.

## PRÉPARATION DU SULFATE FERRIQUE ANHYDRE.

Je crois devoir donner d'abord quelques indications sur la préparation du sulfate ferrique anhydre, car cette préparation, comme le fait remarquer M. Berthelot dans ses recherches sur les sels ferriques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXX, p. 152), est assez délicate.

La préparation bien connue consiste à peroxyder une dissolution de sulfate ferreux, additionnée d'acide sulfurique, au moyen de l'acide azotique étendu. On obtient ainsi une dissolution de sulfate ferrique qui doit renfermer un léger excès d'acide sulfurique et qu'on évapore ensuite à siccité pour chasser l'acide azotique.

Le sel blanc que l'on obtient ainsi est du sulfate ferrique renfermant une certaine quantité d'eau et l'excès

d'acide sulfurique *à l'état de combinaison,* comme je le montrerai plus loin en étudiant l'acide ferrisulfurique.

Si l'on portait immédiatement ce composé à la température nécessaire pour déterminer le départ de l'excès d'acide sulfurique (140°) on obtiendrait un sel légèrement basique. Il faut d'abord maintenir le sel à l'étuve à une température de 120° pendant 2 ou 3 jours pour déterminer l'expulsion de toute la fraction de l'eau qui peut partir à cette température et qui part dans ces conditions sans entraîner d'acide sulfurique. On peut alors sans inconvénient chauffer le sel à 150° jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique en excès soit expulsé, et l'on obtient ainsi du sulfate ferrique anhydre parfaitement pur, blanc, avec une légère teinte jaunâtre.

DISSOLUTION DU SULFATE FERRIQUE ANHYDRE DANS L'EAU.

Quand on met le sulfate ferrique anhydre en contact avec de l'eau à la température ordinaire, il ne se dissout qu'avec une extrême lenteur, quoique l'eau puisse en dissoudre des quantités considérables. Il faut généralement de 1 à 2 jours de contact pour que la dissolution soit complète, et cette durée est indépendante des proportions relatives d'eau et de sulfate qu'on met en présence, c'est-à-dire qu'une dissolution très concentrée n'est pas plus longue à obtenir qu'une dissolution très étendue.

Si, pendant que s'opère la dissolution, on sépare la liqueur du sel non encore dissous et si on lave celui-ci avec de l'alcool et qu'on en fasse alors l'analyse, on constate que le sel non dissous est du sulfate rigoureusement anhydre.

Il faut en conclure que la dissolution du sel anhydre n'est pas précédée d'une hydratation du sel solide au contact de l'eau.

Si l'on rapproche ce fait de l'extrême lenteur de la dissolution du sulfate ferrique, qui paraît d'abord se com-

porter comme un sel insoluble, et de la constitution de la dissolution obtenue que je vais établir, on est en droit d'en conclure qu'en réalité le sulfate ferrique anhydre est insoluble dans l'eau et qu'il ne passe en dissolution qu'à la suite d'une décomposition profonde que lui fait subir le contact prolongé de l'eau.

C'est ce qui va résulter des faits que je vais maintenant décrire et aussi de l'action de l'air humide sur le sulfate ferrique anhydre que j'étudierai plus loin.

### CONSTITUTION DES DISSOLUTIONS TRÈS CONCENTRÉES DE SULFATE FERRIQUE.

On prépare une dissolution très concentrée de sulfate ferrique en mettant en contact du sulfate ferrique anhydre pur avec son poids d'eau; au bout de 1 ou 2 jours le sulfate est complètement dissous et l'on obtient une dissolution brun foncé dont la composition brute est exprimée par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3 + 22H^2O.$$

Cette solution, quoique très concentrée, est fortement hydrolysée et renferme de l'acide libre. On peut s'en assurer immédiatement de la façon suivante : on l'agite pendant quelques minutes avec de l'acétone, puis on sépare l'acétone par décantation. On constate que l'acétone, qui n'a pas dissous trace de fer, a, par contre, dissous une forte proportion d'acide sulfurique ($0^{mol},2$ d'acide environ pour $1^{mol}$ de sulfate).

Pour séparer complètement et mesurer exactement l'acide libre on opère de la façon suivante : on verse sur la dissolution du sulfate ferrique quatre ou cinq fois son volume d'acétone, on agite quelques instants et l'on abandonne le tout dans un flacon bouché. Les deux liquides ne se mêlent pas et forment deux couches séparées. Au contact de la solution de sulfate, l'acétone s'empare peu à

peu de l'eau et de l'acide sulfurique libre, et l'on constate en effet que, d'une part, le volume de la solution aqueuse va en diminuant, et que, d'autre part, l'acétone, qui reste incolore, s'enrichit progressivement en acide sulfurique. Au bout de 2 jours de contact environ, la solution aqueuse commence à se solidifier, en se transformant en une matière solide, blanc jaunâtre, qui, en quelques heures, se boursoufle et prend l'aspect d'une éponge, occupant un volume très supérieur à celui de la dissolution primitive.

La transformation est alors terminée. On essore le mélange à la trompe afin de séparer l'acétone de la matière solide. On constate que l'acétone n'a point dissous de sel ferrique, mais uniquement de l'acide sulfurique. La matière solide, qui est pulvérulente, est lavée plusieurs fois avec de l'acétone et abandonnée à l'air.

On obtient ainsi une poudre blanc jaunâtre, *très soluble dans l'eau,* qui est un sulfate basique de composition bien définie. En faisant varier les conditions de la préparation, j'ai toujours trouvé la même composition, soit :

$Fe^2O^3$ .......................... $1^{mol}$
$SO^3$ .......................... $2^{mol},57$

ce qui correspond exactement à la formule

$$6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3;$$

ce sulfate basique est hydraté et la composition de l'hydrate conduit à des conclusions intéressantes pour la constitution des sels ferriques hydratés, conclusions qui seront développées plus loin.

## HYDROLYSE DES SOLUTIONS TRÈS CONCENTRÉES DE SULFATE FERRIQUE.

Les expériences qui précèdent établissent qu'une dissolution concentrée de sulfate ferrique, obtenue en dissolvant le sulfate anhydre dans son poids d'eau, renferme

*dès le début* une forte proportion d'acide sulfurique libre et que, si on la laisse quelques jours en contact avec de l'acétone, elle se dédouble complètement en acide sulfurique qui se dissout dans l'acétone et sulfate basique solide

$$6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3, Aq.$$

Mais l'hydrolyse de cette dissolution et la formation du sulfate basique peuvent être constatées directement sans avoir recours à aucun artifice. On enferme cette dissolution très concentrée dans un flacon *bien bouché,* et on l'abandonne à la température ordinaire.

Au bout d'une dizaine de jours on voit apparaître au fond du flacon un dépôt solide blanc jaunâtre, qui s'accroît d'abord très lentement, puis avec une rapidité croissante, et qui, au bout de 1 mois environ, a envahi la totalité de la liqueur.

On a alors une bouillie claire homogène qui est constituée par le mélange du corps solide pulvérulent et de la liqueur. Si l'on effectue alors la séparation, on constate que le corps solide n'est autre chose que le sulfate basique dont il vient d'être question, et que la liqueur est une dissolution de sulfate ferrique renfermant un excès d'acide sulfurique.

Dans une dissolution renfermée depuis 2 mois dans un flacon fermé on a trouvé que le liquide séparé du solide avait pour composition $Fe^2O^3(3,33)SO^3$ et que 43 pour 100 du fer étaient à l'état de sulfate basique solide et 57 pour 100 à l'état de sulfate acide dissous.

Ainsi donc *une dissolution très concentrée de sulfate ferrique se dédouble spontanément dans un flacon fermé en sulfate basique solide (quoique soluble) de composition bien déterminée* $6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3, Aq$ *et en sulfate acide dissous (ou mélange de sulfate neutre et d'acide libre).*

Mais ce dédoublement n'est pas instantané; il est fonc-

tion du temps. La rapidité et la grandeur de ce dédoublement sont grandement influencées par différentes circonstances que je vais examiner.

1° Influence d'un germe. — J'ai dit que, lorsqu'on abandonne la solution concentrée de sulfate ferrique à elle-même, dans un flacon fermé, ce n'est qu'au bout d'une dizaine de jours qu'on voit apparaître les premiers germes du dépôt de sulfate basique.

Mais si, après avoir fait la solution de sulfate, on lui ajoute aussitôt quelques germes de sulfate basique, ceux-ci deviennent un centre de développement, et le dépôt solide commence dès le premier jour et s'accroît de jour en jour. *Ainsi le contact du sulfate basique avec la liqueur provoque le dédoublement.*

Mais néanmoins ce dédoublement se poursuit avec une grande lenteur, parce que, la liqueur étant sirupeuse, les échanges entre les différentes couches de liquide sont extrêmement lents. C'est ainsi que l'on peut constater que, alors qu'un abondant dépôt de sulfate basique s'est déjà produit, et que par suite la liqueur s'est enrichie notablement en acide sulfurique, la couche supérieure du liquide limpide a encore néanmoins conservé sa composition première.

Mais si, au lieu d'abandonner la liqueur au repos, on l'agite de temps en temps avec une baguette, de façon à maintenir le dépôt solide en suspension dans la liqueur sirupeuse, alors la formation du sulfate basique est grandement accélérée.

2° Influence de la concentration de la dissolution. — Les expériences que je viens de relater ont été faites avec des dissolutions renfermant poids égaux de sulfate anhydre et d'eau, c'est-à-dire ayant la composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 22H^2O$.

*Avec des dissolutions plus concentrées le dédoublement est plus rapide et le dépôt de sulfate basique*

*plus abondant.* Ainsi, si l'on fait une dissolution ayant la composition $FeO^3, 3SO^3, 15H^2O$, cette solution, en vase fermé, commence à déposer du sulfate basique au bout de 24 heures et 12 heures après elle est complètement prise, formant une masse spongieuse humide et molle. Dans ce cas, il n'est pas possible de séparer mécaniquement le liquide du solide, mais on y parvient en délayant la matière dans l'alcool absolu, dans lequel le sulfate basique est insoluble. On constate ainsi que 80 pour 100 du fer sont à l'état de sulfate basique solide ayant la composition ordinaire, et 20 pour 100 à l'état liquide ayant la composition $Fe^2O^3, (4,72) SO^3$.

On voit que la proportion de sulfate basique est beaucoup plus abondante, et, de plus, l'état d'équilibre entre le sulfate basique et la liqueur acide est atteint presque tout de suite. J'ai constaté qu'au bout de 4 mois il est le même qu'au bout de 6 jours.

*Au contraire, avec des dissolutions plus étendues, le dépôt de sulfate basique est moins rapide et moins abondant, et il cesse complètement au-dessous d'une certaine concentration.* Ainsi une dissolution ayant la composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 28H^2O$ ne donne lieu à aucun dépôt de sulfate basique, quel que soit le temps qu'on la conserve (4 ans).

3° Influence de la température. — C'est à la température de 20° environ que le dépôt de sulfate basique se produit le plus rapidement. Aux basses températures, il est beaucoup plus lent. Ainsi la solution $Fe^2O^3, 3SO^3, 15H^2O$, qui, comme je l'ai dit, se prend en masse au bout de 36 heures à la température de 20°, ne commence à déposer du sulfate basique qu'au bout de 6 jours, à la température de 0°, et la transformation n'est terminée que le dixième jour.

4° Conclusions. — Toutes ces circonstances qui influent sur le dédoublement de la dissolution de sulfate ferrique

indiquent qu'on ne se trouve pas en présence d'un phénomène d'hydrolyse simple, mais qu'il y a en même temps une transformation moléculaire.

Au début, alors qu'il n'y a aucun dépôt de sulfate basique, la dissolution est déjà hydrolysée et fortement hydrolysée, comme je l'ai montré ci-dessus, par l'emploi de l'acétone, c'est-à-dire qu'elle est déjà un mélange d'acide sulfurique libre et de sulfate basique dissous.

Si ce sulfate basique ne se dépose qu'à la longue, c'est qu'il subit lentement une transformation moléculaire qui le rend moins soluble, transformation dont je viens d'étudier quelques facteurs.

Ce qui, d'ailleurs, démontre bien l'existence de cette transformation moléculaire, c'est qu'au début, la liqueur (qui, comme je viens de le rappeler, est un mélange d'acide sulfurique libre et de sulfate basique dissous) est instantanément soluble dans l'alcool absolu, employé même en grand excès; tandis qu'au bout d'un mois, quand la liqueur a déposé du sulfate basique, l'alcool ne dissout que la partie restée liquide et pas le sulfate basique. Celui-ci, qui au début était soluble dans l'alcool, y est donc devenu insoluble.

## ÉVAPORATION DES SOLUTIONS DE SULFATE FERRIQUE. SULFATE FERRIQUE HYDRATÉ SOLIDE. SES ÉTATS ISOMÉRIQUES.

Les expériences qui précèdent ont établi qu'une solution concentrée de sulfate ferrique conservée dans un flacon *bouché* se dédouble spontanément en sulfate basique solide, quoique soluble,

$$6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3, Aq,$$

qui se dépose, et en sulfate acide (ou mélange de sulfate neutre et d'acide sulfurique) qui reste dissous, et que ce phénomène de dédoublement, qui est généralement très lent, est d'autant plus rapide que la solution est plus con-

centrée, et peut même se produire en quelques heures pour de grandes concentrations.

Ces faits permettent d'expliquer les résultats que l'on obtient quand on évapore une solution de sulfate ferrique, dans le but de préparer le sulfate ferrique hydraté. Voici quels sont les phénomènes que l'on observe.

Si l'on abandonne à l'air libre une solution concentrée de sulfate ferrique, on voit apparaître au bout de quelques jours au fond de la liqueur un germe solide. Ce germe, une fois formé, se développe avec une extrême rapidité et, en une demi-journée, toute la liqueur se solidifie sous la forme d'une masse spongieuse, bourgeonnée, jaune safran.

Cette matière solide, résultat de l'évaporation de la dissolution de sulfate ferrique, n'est pas, *au moins au début,* du sulfate ferrique. Si, en effet, alors que la matière est encore légèrement humide, on la délaye dans de l'alcool absolu, elle se partage immédiatement en sulfate basique $6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3$, Aq insoluble dans l'alcool et en sulfate acide de composition variable soluble dans l'alcool.

Ainsi, dans un échantillon ayant pour composition brute $Fe^2O^3, 3SO^3, 11H^2O$, le traitement par l'alcool a montré que 89 pour 100 du fer étaient à l'état de sulfate basique solide, le reste à l'état de sulfate acide $Fe^2O^3, (6,43)SO^3$.

Il est dès lors facile de comprendre ce qui s'est passé pendant l'évaporation. Quand la liqueur a atteint une certaine concentration, le phénomène de dédoublement dont je parle plus haut s'est produit très rapidement et la liqueur a déposé du sulfate basique en abondance, qui a envahi toute la masse et qui est imprégné par ce qui reste de la dissolution, c'est-à-dire par une liqueur très acide. C'est un mélange et non pas une combinaison.

Mais, si on laisse la matière humide se dessécher à l'air

sec, on constate que, lorsqu'elle a atteint la composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$, elle n'est plus dédoublée par l'alcool absolu. Le sulfate basique s'est donc alors combiné avec l'acide sulfurique (ou avec le sulfate acide) qui l'imprègne. Ce n'est plus un mélange, c'est une combinaison, c'est le sulfate ferrique hydraté.

*Ainsi donc le mécanisme de la formation du sulfate ferrique hydraté solide est tout à fait spécial. Il n'est pas, comme les autres sels, déposé directement par ses dissolutions ; mais il se produit en deux phases bien distinctes. La dissolution dépose d'abord le sulfate basique, puis le sulfate basique se combine à la fin de la dessiccation avec la liqueur acide qui l'imprègne.*

Le produit solide jaune que l'on obtient ainsi a pour composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$. C'est du moins là la composition de l'ensemble du produit obtenu. Mais il était facile à prévoir, d'après la façon dont ce composé a pris naissance, qu'il ne doit pas être homogène. Et, en effet, si l'on analyse, non plus la totalité du produit, mais des échantillons pris en différents points de la masse, on constate qu'ils n'ont pas exactement la même composition ; les uns sont un peu basiques, les autres un peu acides. Ainsi donc l'évaporation spontanée d'une dissolution de sulfate ferrique donne un sulfate hydraté jaune qui n'est pas pur. Je décrirai plus loin un autre procédé qui permet de l'obtenir à l'état de pureté.

Transformation du sulfate jaune en sulfate blanc. — Mais on peut transformer le sulfate jaune en un sulfate isomère blanc qu'on peut obtenir à l'état pur.

Ayant observé que certains échantillons de sulfate jaune se transforment parfois spontanément à la longue en un produit absolument blanc de même composition, mais de propriétés différentes, j'ai recherché quelles sont les circonstances qui favorisent cette transformation et je suis arrivé au mode opératoire suivant.

On laisse évaporer une solution de sulfate ferrique jusqu'à siccité complète et l'on obtient ainsi le sulfate jaune impur dont je viens de parler.

On réduit la *totalité* de cette substance en poudre très fine et on la mélange de façon à avoir un produit bien homogène, qui a la composition brute $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$. On délaye rapidement cette poudre avec un peu d'eau ($12H^2O$), de façon à avoir une bouillie claire qu'on étend avec un pinceau sur une assiette en couche très mince. Au bout de 24 heures, cette couche de peinture est absolument sèche et le produit, qui était jaune safran, est devenu absolument blanc. On constate facilement que ce produit a la même composition dans toutes ses parties, $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$.

Ainsi, *sous l'influence d'une petite quantité d'eau, qui a provoqué, ainsi qu'on le verra plus loin, un dédoublement complet du sulfate jaune, les éléments du sulfate se sont recombinés à nouveau pendant l'évaporation de l'eau, et dans des conditions différentes, en donnant un sulfate blanc, homogène, qui est une variété isomère du sulfate ferrique hydraté* (1).

Différences de propriétés entre le sulfate jaune et le sulfate blanc. — Ces deux variétés de sulfate, qui ont la même composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$, ont des propriétés très différentes.

1° Le sulfate jaune se dissout dans l'eau instantanément, tandis que le sulfate blanc ne s'y dissout qu'assez lentement.

2° L'action de l'alcool est particulièrement intéressante.

(1) Il arrive parfois, dans cette transformation du sulfate jaune en sulfate blanc, que certaines plages de la préparation restent jaunes. Il faut alors pulvériser à nouveau le produit et recommencer sa transformation. On évite cet inconvénient en prenant la précaution d'additionner le sulfate jaune que l'on veut transformer d'un peu de sulfate blanc provenant d'une préparation antérieure. Ces germes de sulfate blanc facilitent la transformation.

Le sulfate blanc se dissout lentement, mais complètement, dans l'alcool à 96° en donnant une dissolution d'où l'on peut retirer une combinaison de sulfate ferrique et d'alcool que je ferai connaître dans un autre Mémoire. Tandis que le sulfate jaune mis en présence de l'alcool à 96° est complètement dédoublé en 24 heures en sulfate basique $6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3$ insoluble dans l'alcool et en acide ferrisulfurique $Fe^2O^3 4SO^3$ soluble.

Ainsi donc le sulfate jaune se comporte vis-à-vis de l'alcool à 96° comme une combinaison peu stable de sulfate basique et d'acide ferrisulfurique. Mais l'alcool *absolu* ne le dédouble pas et le dissout sans décomposition, comme le sulfate blanc.

3° Si l'on délaye le sulfate jaune avec une petite quantité d'eau ($9H^2O$) et si, au bout d'un quart d'heure, on traite la pâte ainsi obtenue par un excès d'alcool absolu, on constate que le sulfate jaune a été dédoublé par l'eau en sulfate basique insoluble dans l'alcool et en sulfate acide. L'exposition du sulfate jaune à l'air humide pendant quelque temps produit le même résultat.

Le sulfate blanc dans les mêmes conditions n'est pas dédoublé.

Il résulte de ces faits que le sulfate jaune et le sulfate blanc ont une constitution différente. *Le sulfate jaune se comporte comme une combinaison assez peu stable de sulfate basique et d'acide ferrisulfurique,* et ceci correspond à son mode de formation. Il suffit d'une faible quantité d'eau (air humide, alcool à 96°, etc.) pour provoquer son dédoublement.

*Le sulfate blanc est beaucoup plus stable.* Il n'est décomposé que par la dissolution dans l'eau.

Mais ces différences ne persistent pas à l'état de dissolution. Une fois dissous dans l'eau, le sulfate blanc, le sulfate jaune et aussi le sulfate anhydre se comportent exactement de la même façon. En particulier, les trois dis-

solutions ont exactement le même abaissement moléculaire de congélation, ce qui prouve qu'elles sont également hydrolysées (1).

HYDRATATION DU SULFATE FERRIQUE ANHYDRE AU CONTACT DE L'AIR HUMIDE.

Les expériences qui précèdent ont établi le mécanisme assez compliqué de la formation du sulfate ferrique hydraté quand on dissout le sulfate ferrique anhydre dans l'eau et qu'on évapore ensuite la dissolution.

Je vais maintenant montrer qu'on peut également obtenir le sulfate ferrique hydraté, sous ses deux formes isomères, en exposant le sulfate ferrique anhydre à l'air humide, et que les phases de la transformation sont les mêmes, c'est-à-dire que, même dans ce cas, l'hydratation du sulfate ferrique est précédée d'une décomposition.

Plusieurs échantillons de sulfate ferrique anhydre contenus dans des capsules tarées ont été placés dans une atmosphère d'humidité moyenne (l'hygromètre marquant de 75 à 80 à la température de 18°), afin de pouvoir suivre les phases successives de l'hydratation du sel anhydre.

Au bout de 24 heures le sulfate anhydre avait absorbé $1^{mol},3$ d'eau par molécule de sulfate et paraissait au toucher légèrement humide. Mais ce produit était en réalité un mélange de sulfate anhydre *non altéré* et de sulfate hydraté *déjà dissous*. Si en effet on le triture pendant quelques minutes avec de l'alcool absolu, il se partage en deux parts, l'une insoluble dans l'alcool qui est du sulfate

(1) L'abaissement du point de congélation d'une dissolution renfermant $1^{mol}$ dans $10^{l}$ est $0°,42$. Cet abaissement ne varie pas avec le temps, ce qui prouve qne là dissolution atteint immédiatement son état d'hydrolyse définitif. M. Berthelot était arrivé à la même conclusion par des mesures calorimétriques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXX, p. 155).

anhydre inaltéré et l'autre *instantanément* soluble dans l'alcool. L'analyse de la partie soluble montre que c'est aussi du sulfate neutre, et, puisque c'est lui seul qui a absorbé la totalité de l'eau, on peut calculer son état d'hydratation et l'on trouve ainsi qu'il renferme $15^{mol},8$ d'eau. Or le sulfate hydraté solide renferme au maximum $9^{mol}$ d'eau et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'alcool.

*On doit donc en conclure que la portion du sulfate qui a absorbé de l'eau est à l'état de dissolution, qui empâte le sulfate anhydre non altéré.* On a trouvé que l'échantillon contenait 8,4 pour 100 de sulfate hydraté.

Au bout de 48 heures le sulfate anhydre avait absorbé $3^{mol}$ d'eau. Il paraissait beaucoup plus humide que celui de l'échantillon précédent et était formé d'un mélange de 23 pour 100 de sulfate déjà dissous et de 77 pour 100 de sulfate anhydre non altéré.

Au bout de quatre jours le sulfate anhydre avait absorbé $6^{mol},8$ d'eau. L'échantillon était constitué par une pâte claire presque liquide formée d'un mélange de 43,5 pour 100 de sulfate déjà dissous, de composition $Fe^2O^3, 3SO^3, (15,8)H^2O$ et de 56,5 pour 100 de sulfate anhydre.

Dans les jours qui suivent l'allure du phénomène se modifie. Le produit qui était très humide *redevient sec* tout en continuant à absorber de l'eau, quoique avec une rapidité moindre; on peut alors le pulvériser; en même temps sa couleur change, de blanc grisâtre il devient jaune. Si on le triture alors avec de l'alcool absolu pendant quelques minutes, on constate que l'alcool ne dissout plus rien. C'est alors le sulfate jaune $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$ que j'ai décrit plus haut. Il est instantanément soluble dans l'eau.

Ainsi donc, pendant cette seconde période, l'eau de la dissolution qui empâtait le sulfate anhydre non altéré

s'est combinée avec lui, ce qui explique que le produit soit redevenu sec.

Si on le maintient alors dans une atmosphère un peu plus humide (hygromètre = 85), on le voit lentement perdre sa couleur jaune, sans qu'il absorbe de nouvelles quantités d'eau, et il devient au bout de quelques jours absolument blanc. C'est alors la deuxième variété de sulfate hydraté, le sulfate blanc $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$ que j'ai décrit plus haut. Il n'est plus que lentement soluble dans l'eau.

Telles sont les phases successives de l'hydratation du sulfate ferrique au contact d'une atmosphère moyennement humide. On voit que le mécanisme de l'hydratation est le même qu'au contact de l'eau, c'est-à-dire que le sulfate anhydre, pour s'hydrater, doit passer d'abord par l'état de dissolution, c'est-à-dire doit d'abord être décomposé par l'eau. Puis les phénomènes de recombinaison lente que j'ai décrits plus haut se produisent, donnant d'abord naissance au sulfate jaune, combinaison peu stable, puis au sulfate blanc stable.

Les phénomènes que je viens de décrire se passent dans une atmosphère d'humidité moyenne (hygromètre = 80).

Dans une atmosphère très peu humide, à l'air libre du laboratoire (hygromètre marquant de 60 à 70), le début du phénomène est exactement le même. On constate que déjà, au bout de 24 heures, l'échantillon de sulfate renferme du sulfate dissous. Seulement les quantités d'eau absorbées sont beaucoup moindres, et quand le phénomène de dessiccation du sulfate humide, que j'ai décrit plus haut, se produit au bout de 3 ou 4 jours, le sulfate n'a pas absorbé plus de $2^{mol}$ ou $3^{mol}$ d'eau. L'hydratation devient alors extrêmement lente et s'arrête presque, parce que les petits grains de sulfate anhydre sont alors entourés d'un enduit de sulfate hydraté jaune solide, qui empêche

le contact de l'air. On a alors un mélange de sulfate jaune immédiatement soluble dans l'eau et de sulfate anhydre qui ne se dissout dans l'eau que très lentement.

Au contraire, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, le sulfate anhydre tombe très rapidement en déliquescence complète et l'on obtient une dissolution de la totalité du sulfate.

Les expériences que je viens de décrire constituent un procédé de préparation des deux variétés isomères de sulfate hydraté, qui donne des produits plus homogènes et plus purs que ceux obtenus en partant de la dissolution du sulfate anhydre.

### COMBINAISON DU SULFATE FERRIQUE AVEC L'ACIDE SULFURIQUE. ACIDE FERRISULFURIQUE.

Dans un Mémoire antérieur (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7$^e$ série, t. IV, 1895), j'ai montré que le sulfate chromique vert se combine très facilement avec l'acide sulfurique, en donnant naissance à des acides complexes que j'ai appelés *acides chromosulfuriques* et qui proviennent de l'union de 1$^{mol}$ de sulfate chromique avec 1$^{mol}$, 2$^{mol}$ ou 3$^{mol}$ d'acide sulfurique. Ces acides possèdent des propriétés curieuses qui ont fait, depuis, l'objet de nombreuses recherches.

Je me propose de montrer maintenant que *le sulfate ferrique se combine, lui aussi, très facilement avec l'acide sulfurique, en donnant naissance à un acide qui provient de l'union de* 1$^{mol}$ *de sulfate ferrique avec* 1$^{mol}$ *d'acide sulfurique et qu'on peut appeler* ACIDE FERRISULFURIQUE.

Pour réaliser cette combinaison, je me suis placé dans les conditions les plus variées; mais j'ai toujours obtenu le même composé, c'est-à-dire qu'il m'a été impossible de combiner le sulfate ferrique avec plus de 1$^{mol}$ d'acide sul-

furique, contrairement à ce qui a lieu pour le sulfate chromique.

**Préparation.** — On peut obtenir très rapidement cette combinaison en procédant de la façon suivante : on fait une solution concentrée de sulfate ferrique anhydre dans l'eau ($1^{mol}$ de sulfate = 400 dans $500^{g}$ d'eau). Dans cette solution on verse de l'acide sulfurique concentré (environ $3^{mol}$ d'acide pour $1^{mol}$ de sulfate). La solution de sulfate ferrique, qui était fortement colorée en brun, reste d'abord brune. Mais au bout de quelques heures la combinaison commence à s'effectuer, la liqueur se décolore peu à peu, en déposant une poudre blanche; au bout de 5 ou 6 heures la décoloration est complète.

On obtient ainsi une bouillie qui est un mélange d'une poudre blanche, l'acide ferrisulfurique solide, et d'un liquide incolore formé d'eau et d'acide sulfurique. *La totalité du sulfate ferrique s'est donc combinée avec l'acide sulfurique, et la combinaison, insoluble dans la solution d'acide sulfurique, s'est séparée à l'état solide.* On élimine la majeure partie du liquide par essorage et l'on achève en étendant la substance sur des plaques de porcelaine poreuse. On lave alors le produit avec de l'acétone, puis on l'abandonne dans une atmosphère sèche.

On obtient ainsi une poudre blanche, très légère, dont la composition est exprimée par la formule brute (1)

$$Fe^2O^3,\quad 4SO^3,\quad 9H^2O,$$

mais qu'il convient, comme je le montrerai, de représenter par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 8H^2O.$$

En augmentant la proportion d'acide sulfurique que l'on verse dans la dissolution de sulfate ferrique, on obtient

(1) Trouvé : $Fe^2O^3 = 1$, $SO^3 = 4,005$, $H^2O = 8,98$.

une combinaison plus rapide. C'est ainsi qu'en ajoutant 6$^{mol}$ d'acide sulfurique, au lieu de 3$^{mol}$, pour 1$^{mol}$ de sulfate, la combinaison se produit en 2 ou 3 minutes, mais le composé obtenu a exactement la même composition ([1]).

Si, au contraire, on opère avec des liqueurs plus étendues ou moins riches en acide sulfurique, la combinaison est beaucoup plus longue à se produire, et l'acide ferrisulfurique ne se dépose à l'état solide que par concentration de la solution. Mais, quelles que soient les conditions réalisées, la composition du produit est toujours la même.

Propriétés. — L'acide ferrisulfurique est une poudre blanche légère qui se dissout très rapidement dans l'eau en donnant une liqueur légèrement colorée en jaune paille.

Il était intéressant de rechercher si cette solution possédait des propriétés analogues à celles de l'acide chromosulfurique $Cr^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, Aq$. On sait que ce composé est un acide bibasique à radical complexe, dans lequel le chrome et l'acide sulfurique sont dissimulés à leurs réactifs habituels. Toutefois, il n'en est ainsi que dans les solutions récentes ; au bout de peu de temps, l'acide chromosulfurique est détruit par l'eau et sa dissolution se transforme en un mélange de sulfate violet de chrome et d'acide sulfurique.

J'ai constaté que l'acide ferrisulfurique, lui, est instantanément détruit par l'eau et sa solution se comporte *immédiatement* comme un mélange de sulfate ferrique et d'acide sulfurique libre. On peut constater en effet que ni le fer ni l'acide sulfurique ne sont dissimulés, et que, en particulier, la totalité de l'acide sulfurique est immédiatement précipitable par le chlorure de baryum, même en liqueur très étendue et refroidie à 0°.

---

([1]) Toutefois, en employant un grand excès d'acide sulfurique, plus de 40$^{mol}$ d'acide, pour 1$^{mol}$ de sulfate, on obtient un hydrate à 3$^{mol}$ d'eau au lieu de 8.

D'autre part, si l'on détermine l'abaissement du point de congélation d'une solution d'acide ferrisulfurique qui vient d'être faite dans l'eau glacée, on constate que cet abaissement est la somme des abaissements partiels du sulfate ferrique et de l'acide sulfurique que renferme l'acide ferrisulfurique, ce qui prouve bien que ces deux corps ne sont pas combinés dans la solution ([1]).

Il faut donc en conclure que, tandis que l'acide chromosulfurique n'est que lentement dédoublé par l'eau en sulfate et acide sulfurique, l'acide ferrisulfurique l'est immédiatement. Ce fait est à rapprocher de celui que je signalais dans un autre travail (*Comptes rendus,* 3 novembre 1902). Ayant réussi à préparer dans les mêmes conditions deux composés pareils de chrome et d'aluminium $Cr.SO^4.Cl, 6H^2O$ et $Al.SO^4.Cl, 6H^2O$, j'ai montré que le premier présentait toutes les propriétés d'un composé complexe et n'était détruit par l'eau qu'au bout de quelque temps, tandis que le second, qui avait évidemment la même constitution, était immédiatement détruit par l'eau.

Il en serait donc des composés complexes du fer comme de ceux de l'aluminium ; la dissolution les détruit immédiatement, tandis que les composés correspondants du chrome, quoique fragiles, ne sont pas détruits tout de suite, et l'on peut manifester leurs propriétés spéciales.

---

([1]) On trouve, en effet, les résultats suivants :

Abaissement moléculaire de l'acide ferrisulfurique. 78,2

et dans les *mêmes conditions de dilution :*

| | |
|---|---|
| Abaissement moléculaire du sulfate ferrique.......... | 38,8 |
| » » de l'acide sulfurique........ | 40,9 |
| dont la somme est.............. | 79,7 |

La légère différence que l'on observe entre 78,2 et la somme 79,7 provient de ce que, dans l'eau pure, le sulfate ferrique étant plus hydrolysé que dans le mélange qui renferme de l'acide sulfurique libre, son abaissement est légèrement plus élevé.

Malgré cela, il est possible de démontrer que le composé $Fe^2O^3, 4SO^3, 9H^2O$ est bien un véritable acide à radical complexe. On ne peut songer à préparer ses sels. Mais je vais montrer qu'on peut préparer ses éthers.

Ferrisulfate d'éthyle. — J'ai préparé le ferrisulfate d'éthyle de la façon suivante : on dissout $20^g$ d'acide ferrisulfurique dans $200^g$ d'alcool à 96° à l'ébullition. On obtient ainsi une liqueur brune qu'il faut abandonner pendant *plusieurs mois* (¹) dans un flacon bouché. Si on l'évapore alors dans le vide *absolument sec*, on obtient une matière solide, jaune, friable dont la composition est exprimée par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4(C^2H^5)^2 + 4H^2O \text{ (}^2\text{)};$$

c'est le ferrisulfate neutre d'éthyle. Je vais justifier cette formule par l'étude des propriétés de ce composé.

Si on le dissout dans l'eau, on le dédouble en sulfate ferrique et sulfate neutre d'éthyle; celui-ci se dédouble d'ailleurs lui-même immédiatement, ainsi qu'on le sait, en acide sulfovinique et alcool. *La dissolution se comporte en effet comme un mélange de*

$$1^{mol}\ Fe^2O^3, 3SO^3,$$
$$1^{mol}\ SO^4H.C^2H^5,$$
$$1^{mol}\ C^2H^6O.$$

Cela résulte des faits suivants :

1° La dissolution neutralisée est soumise à l'ébullition. Dans le liquide distillé on trouve $1^{mol}$ d'alcool (trouvé : $1^{mol},02$).

(¹) Il est nécessaire de conserver la liqueur pendant plusieurs mois avant de l'évaporer, afin de laisser l'équilibre définitif s'établir : car, pendant l'ébullition, l'acide ferrisulfurique a été partiellement dissocié et l'on peut constater qu'une partie de l'acide sulfurique du sulfate neutre a été éthérifiée.

(²) Trouvé :

$Fe^2O^3 = 1$, $SO^3 = 4$, $C^2H^6O = 2,02$, $H^2O = 4,04$.

2° La dissolution titrée acidimétriquement accuse une acidité correspondant à $3^{mol},5$ d'acide sulfurique (trouvé : $3^{mol},5$), ce qui correspond bien au mélange

$$Fe^2O^3, 3SO^3 + SO^4H.C^2H^5.$$

On sait en effet que l'acide sulfovinique n'est pas détruit par les alcalis.

3° La dissolution étendue, titrée par le chlorure de baryum, n'accuse que $3^{mol}$ d'acide sulfurique précipitable. On sait en effet que l'acide sulfovinique n'est pas précipité par le chlorure de baryum.

Ces faits montrent bien que la dissolution se comporte comme un mélange équimoléculaire de sulfate ferrique, d'acide sulfovinique et d'alcool.

Mais on pourrait se demander si le produit solide lui-même n'est pas une simple combinaison de $1^{mol}$ de sulfate ferrique avec $1^{mol}$ d'acide sulfovinique, renfermant $1^{mol}$ d'alcool de cristallisation, c'est-à-dire le produit

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4HC^2H^5 + C^2H^6O.$$

Les faits suivants prouvent qu'il n'en est rien. Tandis que l'acide sulfovinique est très stable et très difficilement saponifiable, comme on sait, le ferrisulfate d'éthyle est au contraire très facile à décomposer. Dans une atmosphère absolument sèche on peut le conserver indéfiniment; mais, si on le conserve dans une atmosphère très légèrement humide, au bout de quelques jours il est complètement décomposé par la vapeur d'eau et transformé en acide ferrisulfurique solide (le titrage acidimétrique y décèle alors $4^{mol}$ d'acide sulfurique au lieu de $3^{mol},5$).

*La vapeur d'eau dédouble donc le produit solide en acide ferrisulfurique et alcool.*

Si au contraire on l'expose à une atmosphère très humide, il tombe alors en déliquescence très rapidement, avant que la saponification se soit produite, et il est alors

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

fournit des renseignements intéressants sur la constitution de ce composé.

[illegible] entre [illegible] et 100°, il perd [illegible] $H^2O$; jusqu'à 150°, il n'éprouve aucune nouvelle perte d'eau. Mais à cette température il perd *simultanément* $SO^4H^2 + 2H^2O$ et se transforme en sulfate ferrique anhydre [illegible]. Ce fait semble indiquer que ces deux dernières molécules d'eau sont de l'eau de constitution et font partie intégrante de la molécule de l'acide.

Cela est confirmé par le fait suivant : l'acide ferrisulfurique solide, délayé dans de l'acide sulfurique concentré et chauffé à 250°, *se transforme en sulfate ferrique anhydre au sein de l'acide sulfurique.* On est en droit d'en conclure que le sulfate ferrique anhydre ne peut pas se combiner avec l'acide sulfurique, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente.

---

Ces observations m'ont conduit au procédé, que j'ai indiqué au début de ce Mémoire, pour la purification du sulfate ferrique anhydre brut qui renferme toujours de l'acide ferrisulfurique.



On doit donc représenter l'acide ferrisulfurique par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O + 6H^2O.$$

Tandis que ce composé se dissout immédiatement dans l'eau, le composé à $2H^2O$ ne s'y dissout que lentement. Mais les deux dissolutions ont des propriétés identiques, notamment même abaissement du point de congélation.

Production d'acide ferrisulfurique par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate ferrique. — J'ai montré que l'acide sulfurique se combine très facilement avec le sulfate ferrique; cette facilité de combinaison est telle que l'on obtient de l'acide ferrisulfurique dans des circonstances tout à fait inattendues. J'ai fait voir (*Comptes rendus*, 21 juillet et 3 novembre 1902) que, quand on dissout le sulfate chromique et le sulfate d'aluminium dans l'acide chlorhydrique bouillant, cet acide déplace le tiers de l'acide sulfurique du sulfate, et l'on obtient des chlorosulfates $CrSO^4Cl$ et $AlSO^4Cl$. Si l'on dissout de même le sulfate ferrique dans l'acide chlorhydrique bouillant, la dissolution dépose des cristaux d'acide ferrisulfurique et la liqueur renferme du chlorure ferrique. Par conséquent, l'acide chlorhydrique a décomposé une portion du sulfate ferrique, l'a transformée en chlorure ferrique, et l'acide sulfurique libéré s'est combiné avec une autre portion du sulfate ferrique et l'a transformée en acide ferrisulfurique.

C'est d'ailleurs dans cette circonstance que j'ai découvert ce composé et que j'ai été conduit à entreprendre ces recherches sur le sulfate ferrique [1].

---

[1] Scharizer (*Zeit. Kryst. Min.*, t. XXXV) a également obtenu ce composé dans d'autres circonstances.

### CONSTITUTION DU SULFATE FERRIQUE HYDRATÉ.

Il résulte des recherches qui précèdent que le sulfate ferrique a des propriétés très particulières et que les trois variétés de ce sel que nous connaissons jusqu'à présent, le sulfate anhydre, le sulfate hydraté jaune, et son isomère, le sulfate blanc, sont certainement des composés très différents.

J'ai montré en effet que le sulfate anhydre est en réalité insoluble dans l'eau, qu'il ne passe en dissolution qu'à la faveur d'une décomposition profonde que lui fait subir le contact prolongé de l'eau et que la dissolution, même très concentrée, ne renferme pas le sulfate.

J'ai fait voir que la formation du sulfate hydraté, quel que soit le procédé par lequel on l'obtienne, soit par l'évaporation de la dissolution, soit par hydratation du sulfate anhydre au contact de l'air humide, est toujours précédée d'un dédoublement complet du sulfate anhydre par l'eau en sulfate basique et sulfate acide, et qu'elle résulte de la recombinaison ultérieure de ces deux sels.

Cette reconstitution conduit d'abord au sulfate jaune, qui se comporte, dans toutes les circonstances que j'ai examinées, comme une combinaison facilement dédoublable du sulfate basique fondamental

$$6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3, Aq$$

avec le sulfate acide.

Ce sulfate jaune, placé dans des conditions de dédoublement convenables, conduit, par une nouvelle recombinaison du sulfate basique et du sulfate acide, à son isomère, le sulfate blanc, qui n'est plus dédoublable, si ce n'est par la dissolution dans l'eau.

Il est clair, d'après cela, que ces trois variétés de sulfate ferrique, avec des constitutions si différentes, doivent

avoir des fonctions complexes et très diverses. Malheureusement ces fonctions sont difficiles à mettre en évidence, parce qu'on ne peut les étudier en dissolution dans l'eau, l'eau détruisant complètement les trois variétés de sulfate.

J'ai donc dû avoir recours, pour élucider cette question, à des procédés divers. Je suis déjà arrivé à des résultats par l'étude de l'action de l'alcool sur les sulfates ferriques dans des circonstances variées et aussi de l'action de la chaleur sur les hydrates, qui m'a conduit à une nouvelle variété de sulfate différente de celles décrites dans ce travail. Ces recherches feront l'objet d'un autre Mémoire.

Je veux me borner pour le moment à donner des renseignements sur la constitution du sulfate basique qui joue, ainsi qu'on l'a vu, un rôle fondamental dans l'histoire du sulfate ferrique et de ses transformations successives.

Ce sulfate basique a pour composition

$$6(Fe^2O^3, 3SO^3)Fe^2O^3, Aq.$$

Sa formule brute est

$$Fe^2O^3, (2,57)SO^3, Aq.$$

Il n'est pas possible de déterminer exactement la richesse en eau de l'hydrate à l'air libre, parce que sa composition varie légèrement avec l'état hygrométrique de l'air. Mais, si l'on étudie sa composition à l'étuve ou dans l'exsiccateur, on arrive à des résultats très nets.

Si on le chauffe à l'étuve à des températures régulièrement croissantes, on constate que, jusque vers 120°, il perd de l'eau assez facilement; mais, au delà de 120°, la perte d'eau devient beaucoup plus lente et beaucoup plus difficile. Il était donc indiqué de déterminer sa composition à 120°.

Maintenu à l'étuve à 120° jusqu'à poids absolument

constant, sa composition est la suivante :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $Fe^2O^3$................ | 1 | 1 |
| $SO^3$.................. | 2,564 | 2,57 |
| $H^2O$................. | 2,56 | 2,57 |

La conclusion qui s'impose immédiatement est que, dans ce composé, $H^2O$ est vraisemblablement uni à $SO^3$, c'est-à-dire que *dans ce sel l'acide existe à l'état de* $SO^4H^2$ *tout formé.*

Sa composition brute est donc exprimée par

$$Fe^2O^3,(2,57)SO^4H^2,$$

ou, en multipliant par 7,

$$6(Fe^2O^3,3SO^4H^2)Fe^2O^3.$$

Ceci est confirmé par l'étude de la composition de l'hydrate à l'air sec. Conservé dans un exsiccateur, il perd de l'eau d'abord assez rapidement, puis avec une extrême lenteur. Au bout de six mois, il a atteint un poids constant. Sa composition est alors :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $Fe^2O^3$................ | 1 | 1 |
| $SO^3$.................. | 2,56 | 2,57 |
| $H^2O$................. | 5,57 | 5,57 |

ce qui conduit à la même conclusion relativement à l'existence de $SO^4H^2$ dans le composé. Sa formule brute est

$$7Fe^2O^3,18SO^3,39H^2O,$$

qu'on peut interpréter vraisemblablement ainsi :

$$6[Fe^2(OH)^6,3SO^4H^2]Fe^2(OH)^6.$$

Les expériences en cours, auxquelles j'ai fait allusion plus haut, semblent indiquer que, dans le sulfate neutre hydraté, une partie de l'acide sulfurique existe aussi à l'état de $SO^4H^2$ tout formé.

*Le Gérant* : Gauthier-Villars.

# SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES COLLOIDES ET DES LIQUEURS HÉTÉROGÈNES;

PAR MM. A. COTTON ET H. MOUTON.

## DEUXIÈME PARTIE [1].

### Phénomènes observés parallèlement au champ magnétique.

*Rotation et dichroïsme circulaire magnétique.* — Nous n'aurons pas pour cette seconde Partie de notre travail d'historique à faire. Faraday [2] qui, comme on le sait, avait signalé les propriétés des solutions colloïdales, d'or notamment, avait étudié leur pouvoir rotatoire magnétique, mais ne l'avait pas trouvé différent de celui du solvant. Schmauss [3] a étudié à ce point de vue les solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique possédant la biréfringence magnétique, mais indique que les valeurs trouvées ne différaient pas assez de celles de l'eau distillée pour qu'on puisse attribuer aux particules aucune influence sur le phénomène.

Sans doute les solutions avec lesquelles il opérait étaient trop étendues ou l'appareil de mesure trop peu sensible. Si nous avons obtenu dans cette direction des résultats positifs, c'est grâce à l'emploi déjà signalé plus haut d'une source monochromatique et d'un appareil à pénombre très sensible. Nos expériences se rapportent, soit à la *rotation magnétique* elle-même, soit au *dichroïsme circulaire magnétique* que nous avons rencontré dans ces liquides. L'appareil qui nous a servi dans la première Partie s'appliquait immédiatement à la mesure

---

([1]) *Voir* page 145.

([2]) FARADAY, *Proc. of. the Roy. Soc.*, t. CXLVII, 1857, p. 181.

([3]) SCHMAUSS, *Ann. de Phys.*, t. XII, 1903, p. 195.

de ces deux propriétés. En enlevant le quart d'onde, on mesure directement les rotations pour la radiation jaune de l'arc au mercure; en le laissant en place, on mesure l'ellipticité de la vibration émergente qui permet de déterminer la grandeur du dichroïsme circulaire.

Lorsqu'en effet un milieu absorbe inégalement deux vibrations circulaires inverses [1] (l'une ayant le sens des courants d'Ampère, l'autre le sens inverse) et qu'à la sortie du liquide, les amplitudes correspondantes sont $d$ et $g$, une vibration incidente rectiligne, quelle que soit son orientation, est transformée en une vibration elliptique dont le grand axe fait avec la vibration primitive un angle $\rho$ qui mesure la demi-différence de phase et dont le rapport des axes $\tan\varphi$ est relié aux amplitudes $d$ et $g$ par les relations

$$\frac{d}{g} = \operatorname{tang}(45° + \varphi) \qquad \text{ou} \qquad \frac{d-g}{d+g} = \operatorname{tang}\varphi.$$

*Méthodes de mesures optiques.* — Des raisonnements analogues à ceux que nous avons faits pour la superposition d'une biréfringence et d'un dichroïsme rectilignes vont nous montrer que les deux quantités à mesurer peuvent être déterminées par les opérations suivantes :

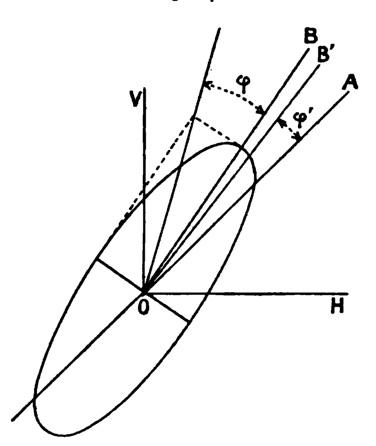
1° On déterminera d'abord l'angle $\rho$, angle du grand axe de la vibration elliptique émergente avec la vibration incidente; cette mesure se fait sans employer le quart d'onde et donne une valeur correcte quelle que soit la forme de l'ellipse. Il faut seulement (et ce cas est toujours réalisé dans les expériences que nous avons faites) que le dichroïsme soit assez faible pour que l'appareil conserve sa sensibilité. 2° On détermine ensuite l'angle. Pour le mesurer en toute rigueur, il faudrait appliquer la méthode de Chauvin, c'est-à-dire placer un quart d'onde de façon que sa section principale soit orientée suivant l'un des axes de l'ellipse émergente, cela conduisant à monter

---

(1) *Voir* Cotton, *Ann. de Phys. et Chim.*, t. VIII, 1896, p. 347.

soit le dispositif même de Chauvin (*voir* p. 155), soit un dispositif analogue [1]. Il est plus simple et tout aussi précis dans le cas actuel de ne rien changer à la méthode précédemment employée, c'est-à-dire de disposer l'une des lignes neutres du quart d'onde non pas suivant le grand axe OB de la vibration étudiée, mais suivant la direction OA de la vibration incidente (*fig.* 17). La vibration


Fig. 17.




sortant du quart d'onde n'est plus une vibration rectiligne; c'est une vibration elliptique très aplatie, et l'on mesure l'angle $\varphi'$ du grand axe OB′ de cette ellipse avec la vibration incidente. Cet angle $\varphi'$ est relié à l'angle $\rho$ par

---

[1] Le dispositif le plus simple consisterait à disposer le quart d'onde de façon qu'il puisse être écarté et ramené à volonté à une position fixe. On mesurerait l'angle $\rho$ en faisant tourner le polariseur, le quart d'onde étant écarté, puis, sans changer la position de ce polariseur, l'angle $\varphi$ en faisant tourner ensuite l'analyseur, le quart d'onde ayant été remis en place. Il est évident que, si deux des trois appareils (polariseur, analyseur et quart d'onde) sont montés sur des cercles gradués, on peut se passer du dispositif qui permet de rendre deux d'entre eux solidaires.

la relation

$$\tan 2\varphi' = \frac{\tan 2\varphi}{\cos 2\rho}$$

que l'on établit sans difficulté ([1]).

Les angles $2\rho$ étant de la grandeur de $1^\circ$ comme on le verra, aucune correction n'est nécessaire de ce chef ([2]).

*Mesure de l'intensité du champ.* — Les mesures optiques ne nécessitaient donc aucun changement dans l'appareil employé précédemment. Seulement l'électro-aimant était cette fois muni de pièces polaires, terminées par des disques plats de $20^{mm}$ de diamètre, percées de trous de $8^{mm}$ de diamètre, et dont la distance a été le plus souvent de $7^{mm},7$. Pour mesurer les champs produits, nous mesurions pour diverses valeurs du courant magnétisant (presque toujours celles qui servaient dans les mesures sur les colloïdes) la rotation des cuves servant aux expériences ([3]) remplies cette fois d'eau distillée. C'est en effet la méthode qui convient le mieux dans ces expériences faites avec des pièces polaires percées où le champ n'est pas rigoureusement uniforme. Les rotations mesurées varient proportionnellement aux valeurs du champ dans la région même où se trouvent placés les liquides à étudier. Pour déterminer le coefficient de proportionnalité, on a comparé les valeurs des rotations des cuves pleines d'eau à celles produites par une lame de verre non trempée d'épaisseur comparable ($3^{mm},83$).

---

([1]) Il suffit d'utiliser les résultats obtenus précédemment (p. 162) dans l'étude de la transformation qu'éprouve une vibration elliptique traversant un quart d'onde d'orientation quelconque.

([2]) En revanche, on ne peut plus négliger ici la correction provenant de ce que le quart d'onde employé ne possédait pas rigoureusement cette propriété pour la lumière jaune employée, parce que les angles $\rho$ et $\varphi$ sont du même ordre de grandeur. On a fait cette correction comme il a été dit p. 156.

([3]) L'épaisseur en était voisine de $1^{mm}$ et de $3^{mm}$ environ. L'une de ces cuves a déjà été représentée dans la figure 2.

D'autre part on a placé successivement dans un champ plus uniforme (pièces polaires écartées à $15^{mm},6$) cette lame et une couche de $1^{cm}$ d'épaisseur de sulfure de carbone pour lequel la constante de Verdet, même pour la lumière jaune de l'arc de mercure [1], est connue avec une précision suffisante.

Pour en terminer avec ce qui concerne la méthode expérimentale employée, nous dirons que les phénomènes observés parallèlement aux lignes de force sont indépendants de l'azimut donné à la section principale du polariseur et que nous avons fait, bien entendu, cette vérification. Elle était nécessaire ici puisque, les liquides étudiés étant fortement biréfringents quand on les étudie perpendiculairement au champ, on pouvait se demander si la lumière se propageait bien rigoureusement suivant les lignes de force.

D'autre part, nous avons vérifié que le sens des rotations et celui du dichroïsme circulaire s'intervertissent lorsqu'on change le sens du champ magnétique et, en réalité, nous avons toujours mesuré non pas les angles $\rho$ et $\varphi$, mais les doubles de ces angles, c'est-à-dire l'écart entre les deux lectures à l'analyseur correspondant aux deux sens du courant.

*Étude du fer Bravais.* — A l'aide des procédés que nous venons de décrire, nous avons étudié quelques sens des liquides que nous avions déjà examinés perpendicu-

(1) Voici les données qui ont servi au calcul : la constante de Verdet relative au sulfure de carbone et à la raie D est, à la température de 18°, 0',04214 (ce serait 0',04347 à 0°). Pour avoir cette constante pour la lumière jaune de l'arc au mercure, nous l'avons divisée par le rapport des carrés des longueurs d'onde $\left(\frac{578}{589}\right)^2 = 0,965$. Nous avons admis que les lames fermant la cuve étaient formées du même verre que le crown auquel on comparait le sulfure de carbone. La correction tenant à la présence de ces lames n'était que de 8' lorsque la rotation de la cuve pleine de sulfure de carbone atteignait 445'.

lairement au champ. Nous ne rapporterons ici que les résultats relatifs à deux d'entre eux, les seuls qui nous aient fourni des résultats intéressants (¹).

Le premier est le fer Bravais ancien (*voir* p. 163). Lorsqu'on étudie ce liquide, parallèlement aux lignes de force, même sans appareil de polarisation, on remarque d'abord qu'il devient plus absorbant quand le courant passe dans l'électro-aimant. Cette propriété a déjà été signalée (*voir* p. 167). Elle est liée, comme on l'a vu, à l'existence du dichroïsme rectiligne qu'on observe perpendiculairement au champ. On doit donc étudier ce liquide sous une épaisseur et une concentration assez faibles pour n'être pas gêné par ce phénomène dans l'examen des propriétés magnéto-optiques suivant les lignes de force.

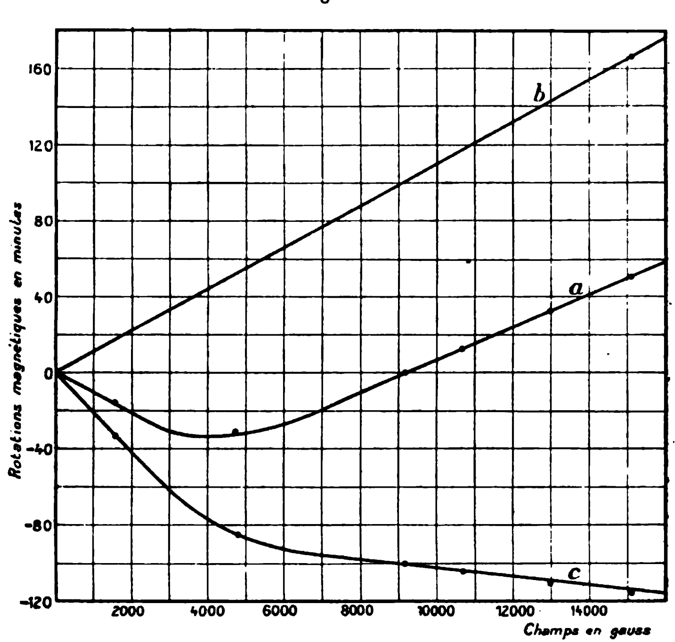
Nous ferons connaître simplement les résultats trouvés avec un échantillon puisé à $12^{mm}$ du fond du flacon pris sous une épaisseur de $1^{mm},1$. Considérons d'abord ceux qui se rapportent au pouvoir rotatoire magnétique. Dans la courbe *a* de la figure 18, les ordonnées représentent en minutes les valeurs des angles $2\rho$ (doubles rotations) dues à l'ensemble de la cuve et du liquide qu'elle contient. On voit que ce pouvoir rotatoire change de signe pour un champ de 9100 unités environ, ce qui montre que *le pouvoir rotatoire propre au colloïde contenu dans la cuve n'obéit certainement pas à la loi de Verdet de proportionnalité au champ.*

On s'aperçoit de cette loi singulière de variation, sans faire de mesure, lorsqu'on lance dans l'électro-aimant un courant intense; pendant le temps très appréciable que dure l'établissement de ce courant, on voit une différence d'intensité s'établir entre les plages, s'effacer et repa-

(¹) Nous avons indiqué quelques-uns d'entre eux dans les *Comptes rendus,* t. CXLII, janvier 1906, p. 203.

raître en sens inverse. D'autre part, si l'on répète la même expérience en diluant plus ou moins le colloïde ou simplement en prélevant des échantillons à des hauteurs

Fig. 18.




différentes dans le flacon, on trouve que le champ pour lequel a lieu le changement de signe du pouvoir rotatoire devient de plus en plus intense et que les liqueurs très diluées donnent toujours des rotations positives. On comprend qu'il doit en être ainsi si l'on réfléchit que la rotation mesurée est due non seulement à la matière en suspension dans le liquide, mais aussi à ce liquide lui-même et aux parois de verre de la cuve qui le renferme.

Sur l'échantillon étudié précédemment, nous avons cherché à déduire des rotations observées celles qui sont dues au colloïde lui-même. A cet effet, nous avons mesuré

les rotations avec la même cuve remplie d'eau distillée. Les quantités mesurées sont dues, pour la majeure partie, aux lames de verre fermant la cuve, car celles-ci ne sont pas dans cette expérience de minces couvre-objets, mais des lames ayant une épaisseur totale de $1^{mm},7$. La courbe *b* de la figure 18 donne les valeurs des angles $2\rho$ correspondants; cette courbe est une droite; ce sont en effet ces rotations qui ont servi à calculer les valeurs du champ. Enfin, sur la courbe *c*, nous avons figuré la différence des ordonnées des deux courbes *a* et *b*, c'est-à-dire que, des rotations brutes observées, nous avons retranché, non seulement les rotations dues au verre de la cuve qui représentent le terme le plus important, mais aussi celles que donne une même épaisseur d'eau distillée. Comme le volume occupé par les micelles n'est pas considérable et que, d'autre part, le liquide intermicellaire pour ce colloïde est de l'eau presque pure, cette courbe *c* représente sensiblement les rotations propres du colloïde ou plus exactement de ce qui est en suspension dans le liquide intermicellaire. *Ce pouvoir rotatoire propre au colloïde est négatif.* On voit qu'en valeur absolue, il augmente d'abord plus rapidement, puis beaucoup plus lentement que ne voudrait la loi de Verdet.

Nous rappellerons que Verdet le premier a signalé des exemples de solutions et en particulier des solutions véritables de sels ferriques, pour lesquelles la rotation est de sens inverse à celle de l'eau ou du verre. Les mesures qu'il a faites (¹) sur l'un de ces liquides particulièrement actif ($55^g$ de chlorure ferrique sublimé dissous dans $45^g$ d'alcool méthylique) lui indiquaient que ces rotations négatives variaient proportionnellement au champ. Mais ses expériences n'avaient été poussées que

(¹) VERDET, *Notes et Mémoires*, p. 193; Masson, 1872, ou *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LII, 1858, p. 149.

jusqu'à un champ de 3400 unités environ; la question demeure donc ouverte de savoir si ce liquide n'aurait pas présenté un désaccord avec la loi de proportionnalité [1] dans les champs plus intenses qu'on peut réaliser aujourd'hui commodément.

On remarquera les valeurs élevées que l'on est conduit à attribuer au pouvoir rotatoire propre du colloïde : Dans le champ de 15000 unités, par exemple, la double rotation propre au colloïde a été trouvée de 116′, tandis que le sulfure de carbone sous l'épaisseur ($1^{mm},1$) de la cuve ne donnerait qu'environ 138′ pour la double rotation; or, l'épaisseur effective sous laquelle la matière colloïdale elle-même est traversée est considérablement plus faible.

Rappelons qu'il y a d'autres substances pour lesquelles la loi de Verdet a déjà été trouvée en défaut. Kundt, Du Bois, etc. ont trouvé qu'il en était ainsi pour des lames minces de fer, de nickel et de cobalt. Dans chaque cas, la rotation, qui est considérable si l'on tient compte de la faible épaisseur, varie proportionnellement à l'aimantation acquise par le métal, comme l'a montré Du Bois [2]. Il faut noter, toutefois, que dans ce cas la rotation est positive et se fait dans le sens du courant magnétisant.

Passons maintenant au dichroïsme circulaire. Ce dichroïsme est faible, mais son existence n'est pas douteuse; les vibrations circulaires, de même sens que les courants d'Ampère (qui se propagent moins vite que les vibrations de sens inverse dans le colloïde lui-même), sont plus affaiblies en traversant le liquide; en d'autres termes, le faisceau de lumière polarisé incident sort de la cuve

---

(1) De même que la question connexe de la variation de la susceptibilité des solutions magnétiques avec l'intensité du champ magnétisant. Cette variation souvent signalée n'est pas démontrée. *Voir* Du Bois, *Rapport du Congrès de Phys.*, t. II, 1900, p. 484.

(2) Du Bois, *Wied. Ann.*, t. XXXI, 1887, p. 941.

soumise à l'action du champ à l'état de rayon polarisé elliptiquement ayant un sens inverse de celui des courants d'Ampère.

Les valeurs des angles $2\varphi$ qui mesurent ce dichroïsme circulaire sont données dans le Tableau suivant qui se rapporte à la même épaisseur, 1mm,1 :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Champ.... | 1550 (?) | 8920 | 12920 | 14650 | 15500 |
| $2\varphi$....... | — 23′ | — 35′ | — 43′ | — 46′ | — 46′ |

Ces valeurs montrent que la loi de variation qui régit le dichroïsme est voisine de celle qui régit le pouvoir rotatoire.

Nous avons vérifié directement l'existence de cette nouvelle propriété magnéto-optique en plaçant devant la cuve un double polariseur circulaire formé d'un nicol suivi d'une lame portant côte à côte deux quarts d'onde à axes croisés ; on obtient ainsi deux plages contiguës envoyant de la lumière polarisée circulairement en sens inverses, que l'on observe à travers la cuve sans analyseur. Lorsqu'on lance le courant dans l'électro-aimant, l'une des plages devient légèrement plus sombre que l'autre et l'on vérifie le signe du dichroïsme donné par l'étude de la lumière elliptique.

Cette propriété du dichroïsme circulaire magnétique n'avait pas encore été observée sur des liquides (1). L'un de nous l'avait cherchée autrefois sans succès dans différentes *solutions* colorées (non colloïdales) (2) ; il faut noter toutefois que les champs utilisés étaient beaucoup plus faibles. C'est encore seulement dans les propriétés

(1) Nous devons toutefois signaler que Wood (*Phil. Mag.*, t. IX, 1905, p. 725) a signalé sommairement une polarisation elliptique produite par une solution saturée de praséodyme au voisinage des raies d'absorption.

(2) A. Cotton, *Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique* (*L'Éclairage électrique*, t. VIII, 1896, p. 162 et 199).

du fer en couche mince qu'on peut citer un exemple analogue déjà connu. Righi [1] a trouvé, en effet, que la vibration transmise parallèlement aux lignes de force par du fer en couche mince n'est plus rectiligne, mais devient légèrement elliptique ($2\varphi = 30'$). Il y a cependant, entre les deux cas, une différence analogue à celle qui a été constatée pour la polarisation magnétique. Righi obtient un rayon elliptique qui est de même sens que le courant magnétisant. Dans le cas du fer, ce sont donc les vibrations circulaires de même sens que les courants d'Ampère qui sont les moins affaiblies. De plus, Houllevigue [2], qui a repris récemment les expériences de Righi sur des lames de fer préparées par pulvérisation de cathode, a mesuré pour différentes valeurs du champ et pour des lames de diverses épaisseurs les valeurs de $\rho$ et de $\varphi$. Il a trouvé que les valeurs de $\varphi$ (pas plus que celles de $\rho$) ne varient proportionnellement au champ; mais elles ne varient pas non plus proportionnellement aux valeurs de $\rho$; elles augmentent à peine avec l'épaisseur. Ce sont sans doute, comme le pensait Righi, les phénomènes de réflexion sur la couche mince qui prédominent dans l'explication de l'ellipticité observée avec ces couches minces de fer.

Comme il fallait s'y attendre d'après l'étude faite normalement au champ, le pouvoir rotatoire magnétique et aussi le dichroïsme circulaire changent lorsqu'on prend des

(1) Righi, *Mem. della r. Accad. di Bologna,* t. VII, 1887, p. 115; ou *Nuovo Cimento,* 1887.

(2) Houllevigue, *Comptes rendus,* t. CXL, 1905, p. 1093. — Houllevigue et Passa, *Id.,* t. CXLI, 1905, p. 29. — Notons en passant que M. Houllevigue ne trouve aucune biréfringence spontanée pour ses lames minces de fer obtenues par pulvérisation de cathode. Il n'y a pas lieu de s'en étonner; les expériences de Kundt qui avait observé ce phénomène étaient faites avec une cathode filiforme, tandis que M. Houllevigue opère avec une cathode plane parallèle à la lame sur laquelle s'effectue le dépôt et qu'aucune direction ne se trouve ainsi privilégiée.

échantillons à diverses hauteurs dans le liquide laissé longtemps en repos. Mais les différences à cet égard sont beaucoup plus marquées qu'on ne l'aurait cru *a priori* : c'est ainsi qu'un échantillon pris tout à fait près de la surface, étudié dans les mêmes conditions, avec un champ voisin de 15000 unités, ne donne plus pour la double rotation négative propre au colloïde que $-9'$ seulement et une valeur de $2\varphi$ à peine mesurable ($-4'$). Ce liquide, on l'a vu, était cependant encore fortement biréfringent. Les valeurs de $\varphi$ et de $\rho$ ne varient certainement pas proportionnellement aux valeurs de $\beta$ et $\delta$ étudiées dans la première Partie.

Un autre exemple est fourni par les échantillons récents de fer Bravais chauffé pendant plusieurs heures (2 heures par exemple), de façon à leur donner une biréfringence positive bien nette. Le pouvoir rotatoire magnétique observé dans un champ de 10000 unités n'est inférieur que de quelques minutes à celui de la même cuve remplie d'eau distillée. Le pouvoir rotatoire propre paraît donc encore négatif, mais il est très faible.

*Étude d'une autre solution d'hydroxyde ferrique.* — Nous avons également étudié suivant les lignes de force des solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique préparées par dialyse suivant le procédé de J. Duclaux (*voir* p. 188). Lorsque ce liquide n'a pas été soumis à des chauffages, ses propriétés magnéto-optiques suivant les lignes de force ne diffèrent pas sensiblement de celles de l'eau; c'est à peine si l'on peut s'apercevoir que son pouvoir rotatoire magnétique est légèrement inférieur ([1]). Mais, si l'on se sert du même colloïde préalablement soumis à un chauffage de 16 heures à l'étuve, ce qui lui fait acquérir, comme on l'a vu, perpendiculairement au champ, une biréfrin-

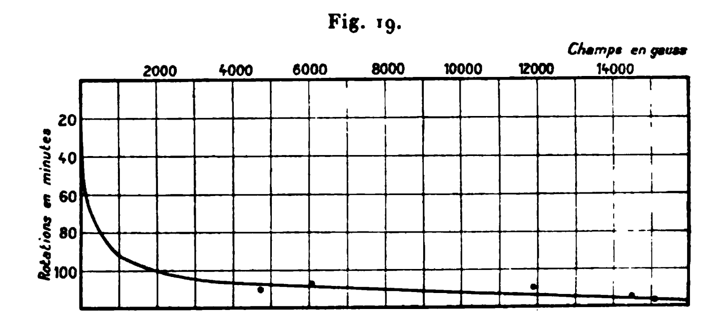
---

([1]) Au contraire, les boues qui se déposent au fond des flacons possèdent des propriétés bien nettes analogues à celles du liquide chauffé.

gence magnétique positive bien nette avec saturation rapide, et un dichroïsme rectiligne positif très marqué, on trouve que suivant les lignes de force aussi il a acquis des propriétés intéressantes.

Tout d'abord le liquide observé sans appareil de polarisation suivant cette direction s'éclaircit, devient moins absorbant quand le courant passe ; c'est l'inverse de ce qu'on observait avec le liquide précédent, comme il fallait s'y attendre, puisque le liquide a, comme on l'a vu, un dichroïsme rectiligne positif. Il en résulte que les mesures de rotation et la recherche du dichroïsme circulaire se trouvent par là facilitées. Les mesures de rotation ont été faites dans une cuve épaisse seulement de $0^{mm},5$. Le pouvoir rotatoire propre au colloïde est ici négatif, et il est assez grand pour que les nombres bruts obtenus, non corrigés de la rotation positive due à l'eau et aux verres des parois (à vrai dire très minces dans cette cuve), soient négatifs et le restent même dans des champs intenses. Si l'on fait la correction tenant à la cuve et au dissolvant (en admettant ici encore que ce dernier est identique à l'eau pure), on obtient la courbe représentée par la figure 19; l'écart avec la loi de Verdet est encore plus

Fig. 19.




considérable qu'avec le liquide précédent, le pouvoir rotatoire étant déjà très marqué dans des champs faibles, et

la saturation ou plus exactement la variation lente avec le champ étant plus rapidement atteinte.

Un exemple montrera bien que l'ascension de la courbe est au début plus rapide que celle de la courbe correspondant au fer Bravais que nous venons d'étudier. Les rotations propres dues à ce colloïde (épaisseur $0^{mm},5$) et au fer Bravais (épaisseur $1^{mm}$) qui, dans un champ de 15000 gauss sont égales ($-117'$), deviennent respectivement, dans un champ d'environ 1500 gauss, $-97'$ et $-34'$.

Enfin, ce liquide lui aussi donne lieu au dichroïsme circulaire, qui se produit dans le même sens que précédemment. Nous n'avons pas suivi avec soin les variations de $\varphi$ avec le champ, c'est seulement pour fixer l'ordre de grandeur que nous indiquerons les valeurs $2\varphi = -74'$ pour un champ de 7600 et $-76'$ pour un champ de 12100.

*Phénomènes de rotation résiduelle.* — Les phénomènes de pouvoir rotatoire et de dichroïsme circulaire qu'on vient d'observer suivant les lignes de force varient énormément, nous l'avons vu, suivant le choix des échantillons, la durée du chauffage auquel ils ont été soumis, etc. Cela nous a suggéré que, dans leur explication, comme dans celle des phénomènes étudiés, première Partie de ce travail, la structure granulaire et l'orientation des particules contenues dans les liquides étudiés devaient jouer un rôle. S'il en était ainsi, il était naturel de rechercher si rien n'était changé dans les propriétés observées suivant les lignes de force, lorsqu'on immobilisait les particules du colloïde au lieu de les laisser libres dans le liquide, et l'on pouvait même se demander si les phénomènes ne pourraient pas être fixés et persister en dehors du champ magnétique. Les expériences analogues de Schmauss faites perpendiculairement aux lignes de force rendaient légitime une pareille tentative.

On se souvient en effet que Schmauss fixait le phénomène de la biréfringence magnétique, soit en laissant évaporer une goutte d'un colloïde actif sur une lame de verre placée dans le champ, soit en faisant prendre en gelée, toujours dans le champ magnétique, un mélange de gélatine et de colloïde.

Une difficulté nous a empêché d'opérer par le premier procédé. Si l'on dépose sur un couvre-objet par exemple une goutte d'un colloïde actif, et qu'on la laisse s'évaporer en dehors du champ magnétique, on trouve d'abord que le dépôt n'est pas uniforme, qu'il présente même parfois un aspect nettement craquelé, les stries dessinant par exemple (fer Bravais) les traces successives du contour de la goutte, puis en second lieu qu'il n'est pas isotrope, et rétablit la lumière entre deux nicols croisés. Cela n'empêche pas l'expérience de Schmauss faite perpendiculairement aux lignes de force de réussir, parce que le phénomène que l'on fixe, la biréfringence magnétique, est particulièrement net. Mais, s'il s'agit d'étudier par exemple le pouvoir rotatoire parallèlement au champ, pour lequel on ne peut guère s'attendre à observer des angles supérieurs à 1°, cette biréfringence parasite (1) empêche les observations. Aussi, les essais que nous avons faits dans cette direction, en employant l'un ou l'autre des deux liquides dont nous avions étudié le pouvoir rotatoire magnétique, ne nous ont donné aucun résultat. Nous noterons seulement que dans les deux cas les particules sont plus magnétiques que le liquide qui les entoure, car, pendant la dessiccation, elles sont attirées vers les régions où le champ varie très rapidement et viennent former en ces régions, sur le dépôt desséché, des amas parfaitement vi-

(1) En plaçant un semblable dépôt entre deux nicols croisés, on aperçoit souvent une croix noire localisée sur la lame et dont les branches sont parallèles aux sections principales du polariseur et de l'analyseur.

sibles à l'œil nu. (On peut faire cette observation avec un aimant permanent en plaçant la goutte au-dessus du bord d'une des pièces polaires.)

Nous avons été plus heureux en appliquant le second procédé, c'est-à-dire en faisant des mélanges de ces colloïdes et de gélatine. Nous nous sommes servis d'une solution de gélatine à 10 pour 100 environ (additionnée d'une trace de thymol comme antiseptique) à laquelle nous ajoutions en proportions variables l'oxyde ferrique; nous la placions dans des cuves ayant environ $3^{mm}$ d'épaisseur fermées par des couvre-objets ou des glaces non trempées.

La gélatine, comme on sait, est assez fortement lévogyre pour que le pouvoir rotatoire naturel d'une semblable gelée soit sensible même sous cette faible épaisseur; il était d'environ $24'$ dans nos expériences et nos zéros se trouvaient déplacés de cette quantité vers la gauche. Bien que cette rotation propre ne joue aucun rôle dans ce qui va suivre, nous aurions préféré remplacer la gélatine par un corps semblable inactif ne coagulant pas le colloïde étudié, mais nous n'en avons pas trouvé, peut-être faute d'avoir cherché suffisamment.

L'expérience nous a montré aussitôt que de semblables gelées de gélatine ne présentent pas de trempe notable, au moins quand on les observe aussitôt après la prise en gelée. Elles peuvent même, pendant plusieurs jours, servir aux recherches dont il s'agit, pourvu que la cuve cylindrique (dont on examine la portion centrale) soit bien close et que la gelée ne renferme pas de bulles. Dans un champ magnétique de 11400 unités, le double pouvoir rotatoire magnétique positif de la cuve renfermant la gélatine (non additionnée d'oxyde ferrique) était d'environ $2°$ $(+122')$.

Voici les résultats que nous avons obtenus en ajoutant à cette gélatine les deux colloïdes précédemment étudiés :

1° *Fer Bravais ancien et gélatine.* — On a ajouté à

la gélatine liquéfiée au bain-marie tiède assez de colloïde (par petites portions et en secouant énergiquement) pour la colorer en jaune rougeâtre. On remplit du mélange une cuve de $3^{mm},2$ d'épaisseur et on la place aussitôt dans l'électro-aimant de façon que la prise en gelée se fasse sous l'action du champ magnétique (intensité 11400), en ayant soin de ne pas couper le courant et de ne pas en changer le sens (1), et, naturellement, de prolonger son action assez longtemps (1 heure par exemple) pour que la prise en gelée soit certainement effectuée d'une façon complète. Sans faire passer de courant inverse, on retire la cuve de l'électro-aimant (2), on la remet en dehors sur le trajet du faisceau, normalement à celui-ci, la même face de la cuve étant tournée vers la source. En établissant l'égalité des deux plages, on trouve que l'azimut d'égalité n'est plus le même que précédemment; il s'est déplacé en sens inverse de celui sous lequel l'observateur pendant la prise en gelée voyait circuler le courant magnétisant dans les bobines entourant le pôle de l'électro-aimant (c'est-à-dire en sens inverse des courants d'Ampère). En d'autres termes, la substance a gardé (au moins en partie) le pouvoir rotatoire magnétique négatif propre au colloïde d'hydroxyde ferrique placé dans le champ.

Cette rotation résiduelle ne semble pas diminuer avec le temps; on retrouve la même valeur au bout de plusieurs jours, et on la retrouverait plus longtemps encore vraisemblablement si l'évaporation qu'il est difficile d'éviter complètement ne finissait par rendre la gelée biréfringente et n'empêchait les mesures.

---

(1) De sorte qu'on ne peut pas pendant la coagulation mesurer le double pouvoir rotatoire magnétique; les positions d'égalité successives indiquent que le pouvoir rotatoire décroît légèrement pendant que le liquide se refroidit et se prend en gelée.

(2) Si on laisse en effet la cuve dans l'électro après la suppression du courant, le magnétisme rémanent suffit pour modifier les résultats.

Plusieurs mesures successives nous ont donné les résultats moyens suivants : la cuve épaisse de $3^{mm}$,2 donne une double rotation résiduelle de — 26′, la prise en gelée ayant été faite dans un champ de 11700.

Si l'on remet la cuve dans l'électro-aimant et qu'on mesure son pouvoir rotatoire magnétique, on trouve, en commençant par faire passer un courant de même sens que précédemment un peu plus faible (champ 11400), puis en intervertissant, une valeur de $2\rho$ égale à + 52′. La double rotation magnétique propre de la cuve pleine de gélatine étant de 122′ dans le champ employé, on voit qu'on est conduit à attribuer au colloïde lui-même une double rotation négative égale à — 70′.

Si alors on regarde ce qu'est devenu le pouvoir rotatoire résiduel en dehors du champ, *on trouve qu'il a gardé le même sens que précédemment* et qu'il a à peine décru ($2\rho = -24'$). L'action d'un champ inverse presque égal à celui qui agissait pendant la prise en gelée ne diminue pas notablement le phénomène résiduel préalablement acquis. Si même on soumet la gelée à un champ inverse égal ou même un peu supérieur, on ne change pas le signe de cette rotation résiduelle. On constate seulement qu'elle tend à diminuer si l'action de ce champ inverse est prolongée pendant un temps assez long, mais elle est encore de même sens si ce champ agit pendant un temps plus long que n'a duré la prise en gelée elle-même.

On ne peut expliquer cette stabilité de la rotation résiduelle qu'en admettant que le colloïde lui-même est resté aimanté et que cette aimantation est remarquablement stable. Toutes les substances ferro-magnétiques compactes telles que le fer ou les métaux analogues se comporteraient d'une façon toute différente; on verra dans un moment que nous avons pu vérifier directement l'existence et la stabilité de cette aimantation.

Si l'on répète maintenant les mesures précédentes sur

une cuve identique ([1]), mais où on a laissé la prise en gelée s'effectuer en dehors de l'électro-aimant, on trouve des résultats tout différents : d'abord, la cuve, retirée de l'électro-aimant, après l'action d'un courant de sens déterminé, *ne présente plus de rotation résiduelle mesurable*. Puis, la double rotation mesurée en intervertissant le sens du courant est $+74'$, ce qui donne pour le colloïde $-48'$. *Cette valeur est plus faible que précédemment :* le pouvoir rotatoire magnétique n'est donc pas le même suivant que les granules peuvent s'orienter dans le champ, ou suivant qu'ils sont placés dans une gelée qui les empêche de se mouvoir librement. Il est plus faible dans le second cas et paraît disparaître complètement lorsqu'on supprime le champ magnétisant.

2° *Autre liquide colloïdal et gélatine.* — On peut faire des observations analogues en ajoutant de même de la gélatine au liquide, préparé par le procédé de J. Duclaux et chauffé, dont on a précédemment mesuré le pouvoir rotatoire. Les observations sont même, comme on l'a vu précédemment, plus faciles, et l'on peut mesurer des rotations résiduelles plus grandes.

Par exemple, nous avons obtenu sans difficulté des rotations résiduelles dont le double dépassait 1° [$-68'$ par exemple ([2])]. La double rotation magnétique obtenue en remettant la cuve dans le champ de 11400 employé lors de la prise en gelée était de $-16'$, ce qui donne pour la double rotation propre du colloïde $-138'$.

Mais cette fois, après l'action du champ inverse, qui n'a pourtant duré que le temps nécessaire à la mesure, la ro-

---

([1]) Ou bien sur la même cuve dont on a liquéfié le contenu en la plaçant quelques instants au-dessus d'un récipient plein d'eau chaude.

([2]) Dans cette expérience, nous n'avions pas noté la quantité de colloïde ajoutée à la gélatine ; mais en la répétant nous avons observé une double rotation résiduelle de $-50'$ avec une gelée qui renfermait seulement 0,0026 de son poids d'extrait sec. (Nous avons déjà indiqué antérieurement que le liquide colloïdal lui-même en renfermait 0,0116).

tation résiduelle a changé de sens. Elle est plus faible (+ 32′). Une nouvelle action du champ dirigée dans le sens primitif fait retrouver à nouveau le même nombre que d'abord (— 68′) pour cette double rotation résiduelle : on voit donc que l'aimantation résiduelle doit être moins stable dans ce cas que dans le cas précédent.

Enfin l'étude du même mélange pris en gelée en dehors de l'électro-aimant donne pour la double rotation résiduelle — 43′ et pour la double rotation dans le champ + 5′, d'où l'on déduit pour le colloïde seul — 117′. La rotation résiduelle et la rotation propre au colloïde sont toutes deux inférieures aux valeurs trouvées en coagulant dans le champ.

Ce n'est pas seulement la rotation magnétique qu'on fixe ainsi partiellement dans ces expériences ; une partie notable du dichroïsme circulaire qui l'accompagne persiste également.

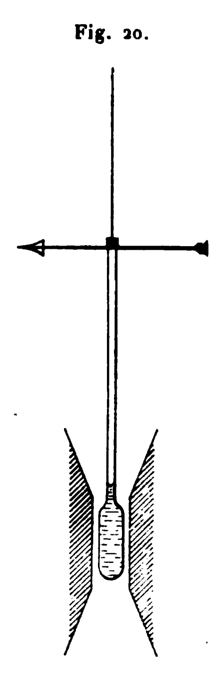
*Étude directe de l'aimantation.* — Nous avons cherché à vérifier directement l'existence de cette aimantation résiduelle qui paraissait nécessaire pour expliquer les observations précédentes. A cet effet, une petite bouteille cylindrique en verre mince de 6$^{mm}$ de diamètre (*fig.* 20), terminée à la partie supérieure par un tube étroit, a été remplie du mélange de gélatine et de colloïde [1] en employant d'abord le fer Bravais pour lequel les phénomènes résiduels étaient particulièrement stables. La bouteille étant remplie du mélange tiède, on l'a placée dans l'électro-aimant muni de pièces polaires et l'on a laissé la prise en gelée s'effectuer pendant 30 minutes dans un champ de 11800 environ. Un index léger fixé au tube supérieur indiquait la direction et le sens des lignes de force de ce champ. Ceci fait, on a supprimé le courant, et l'on a suspendu la bouteille, laissée entre les pièces polaires de

(1) Une goutte d'huile placée au-dessus empêche l'évaporation.

l'électro-aimant, à un long fil fin dont le couple de torsion était tel qu'une oscillation complète durait environ 8 secondes lorsque aucun courant ne circulait dans l'électro-aimant (¹).

On tourne alors la suspension du fil de façon que

Fig. 20.



l'index soit à angle droit de la direction des lignes de force, et on lance un courant faible donnant un champ de 7300. L'équipage tourne et se met à osciller autour d'une nouvelle position d'équilibre où l'index est sensiblement parallèle aux lignes de force. La rotation se fait dans un sens ou dans l'autre suivant le sens du courant; dans chaque cas, l'index indique toujours la direction des

(¹) L'action du champ rémanent est trop faible pour être sensible avec le fil de torsion employé.

lignes de force, c'est-à-dire que la bouteille se place par rapport au champ comme elle était pendant la coagulation.

L'aimantation résiduelle ainsi mise en évidence a donc bien le sens prévu. On a eu soin de faire le contrôle consistant à faire fondre la gélatine en chauffant légèrement, faisant coaguler à nouveau en donnant à la bouteille une autre orientation, et en recommençant l'expérience.

Dans ce champ de 7300 unités, le couple directeur est notable, puisque la durée d'oscillation complète n'est plus que de 1,45 seconde. Ce couple directeur, comme on va le voir, ne dépend pas seulement de l'aimantation résiduelle qui détermine le sens du déplacement, mais encore et surtout de l'aimantation induite. Si, en effet, en tordant le fil de suspension, on place à la main l'index au rebours de la position qu'il prendrait sans cette précaution, et qu'on l'abandonne à lui-même, on voit la bouteille osciller dans le champ [un peu plus lentement, il est vrai (durée d'oscillation complète 1,75 seconde)], autour de cette nouvelle position d'équilibre à 180° de la précédente, ce qui montre bien que le magnétisme induit est prépondérant.

Cette action temporaire du champ inverse n'a pas changé le signe de l'aimantation résiduelle, car, l'équipage étant revenu à la position qu'il occupait précédemment, un courant lancé dans l'électro-aimant le fait tourner dans le même sens qu'au début.

Si l'on augmente le champ, jusqu'à 15000 unités, par exemple, la durée d'oscillation diminue (0,9 seconde). On peut encore faire osciller l'équipage autour de la position inverse de celle qu'elle tend naturellement à prendre, mais cette opération ne fait pas changer le sens de l'aimantation résiduelle.

Le procédé qu'on emploie ici pour mettre en évidence l'aimantation résiduelle est très sensible quand on veut

seulement déterminer le sens de cette aimantation, mais il ne permettrait pas de déterminer d'une façon simple sa grandeur par suite de l'importance du magnétisme induit.

On voit que les résultats qualitatifs relatifs au signe de cette aimantation résiduelle sont tout à fait d'accord avec les résultats relatifs au pouvoir rotatoire résiduel.

La gelée renfermée dans la bouteille a bien pris les propriétés d'un aimant; c'est un aimant transparent : cet aimant a la propriété curieuse de ne pas intervertir ses pôles lorsqu'on le soumet à un champ inverse de plus de 12000 unités, et cependant cet aimant n'est pas saturé, puisque pendant l'action de ce champ inverse son aimantation induite a bien le sens que prendrait une substance telle que le fer doux. Ce renseignement, lui aussi, est d'accord avec les indications fournies par les mesures de pouvoir rotatoire.

Pour obtenir avec les substances ferro-magnétiques usuelles un aimant ayant des propriétés analogues à celles que nous trouvons ici, il faudrait, comme M. Brillouin nous l'a fait remarquer, associer à un barreau aimanté à saturation et dont l'aimantation serait remarquablement rigide un barreau de fer doux.

On comprend alors que ces expériences ne suffiront pas pour qu'on puisse donner des renseignements précis sur les propriétés magnétiques de la substance qui donne au colloïde ses propriétés : la mesure des durées d'oscillation fournit bien immédiatement une idée de l'ordre de grandeur du couple qui produit l'orientation observée : dans les champs intenses employés précédemment, ce couple est compris entre 2 et 3 dynes-centimètres; mais ce couple est dû à la fois, en adoptant la comparaison précédente, à l'aimant permanent et au fer doux qui l'accompagne. L'aimant a bien toujours ses pôles à la même place, mais on ne peut pas considérer comme invariable

la grandeur de son aimantation, surtout quand on l'a placé à rebours dans le champ. Quant au fer doux dont l'action dans les champs intenses est prépondérante, on ne peut le considérer comme intervenant seul, et sa courbe d'aimantation ne peut pas être déduite rigoureusement des mesures faites sur les durées d'oscillation [1].

Nous avons de même observé l'aimantation résiduelle d'un mélange de gélatine et de l'autre colloïde employé. Avec la gelée employée, celle-là même qui, coagulée dans le champ, donnait une double rotation résiduelle de 50 minutes, on observe encore l'orientation de la bouteille avec une durée d'oscillation de 3,6 secondes quand on la place dans un champ de 2000 unités seulement. Si on la met à rebours de la position qu'elle tend à prendre naturellement, elle oscille lentement autour de cette nouvelle position. Un champ inverse de 8000 unités ne permet pas encore de renverser l'aimantation résiduelle. Si l'on emploie un champ plus intense (de 12000 unités), la durée d'oscillation n'est plus que de 2 secondes; si l'on remet alors l'équipage à angle droit et qu'on établisse le champ, on voit que l'aimantation résiduelle a changé de signe, mais elle est faible. La durée d'oscillation est de 2,4 secondes.

La durée d'oscillation permet ici encore de fixer l'ordre de grandeur du couple moteur : il est d'environ 0,6 dyne-centimètre lorsque la durée d'oscillation est de 2 secondes (champ 12000 environ). On trouve facilement qu'il y a à peu près dans la bouteille renfermant la gelée $1^{mg}$ de l'extrait sec du colloïde. Mais les remarques précédentes

(1) Donnons seulement comme indication générale que le produit de la durée d'oscillation par l'intensité du champ va en croissant à mesure que le champ augmente (dans le rapport de 108 à 134 quand le champ passe de 8000 à 15000 unités). Le produit de la durée d'oscillation par la racine carrée de la valeur du champ va au contraire en décroissant (dans les mêmes conditions dans le rapport de 151 à 109).

faites sur l'interprétation de ce résultat sont encore valables ici, et l'on ne peut en déduire que l'ordre de grandeur de l'aimantation spécifique acquise sous l'action du champ par la substance qui donne au colloïde ses propriétés : on trouve pour cette aimantation spécifique $5.10^{-2}$, valeur nécessairement bien incertaine. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour la préciser; il faut surtout retenir de ces expériences d'oscillation, que les résultats qualitatifs qu'elles ont fournis sont en accord complet avec les mesures optiques.

## TROISIÈME PARTIE.

### Interprétation théorique.

*La théorie doit tenir compte de l'hétérogénéité des liquides.* — Nous avons jusqu'ici exposé les faits se rapportant aux propriétés magnéto-optiques des colloïdes et des liquides hétérogènes en général sans essayer de les grouper dans une explication commune. Un premier point apparaît toutefois avec toute évidence : c'est que cette hétérogénéité est nécessaire. Cette conclusion s'impose au premier examen de l'ensemble des faits signalés plus haut observés perpendiculairement au champ. Les observations ultramicroscopiques nous ont permis de compléter les résultats de Schmauss; la biréfringence magnétique par exemple est liée absolument à la présence des granules, et sa grandeur, comme nous l'avons montré, varie avec la grosseur de ces granules. Les théories où l'on admettait avec Voigt [1] un milieu homogène sont définitivement condamnées; le phénomène se distingue essentiellement du phénomène électro-optique de Kerr,

---

[1] VOIGT, *Rendiconti Acc. Lincei*, t. XI, 1er sem. 1902, p. 505.

bien que la rapidité avec laquelle certains liquides acquièrent la biréfringence magnétique (*voir* p. 150) ait pu conduire au début d'une façon toute naturelle à ce rapprochement.

Cette rapidité, qu'on n'observe plus quand le milieu devient visqueux, ne s'oppose pas à une explication du phénomène déduite d'actions mécaniques exercées par le champ sur les particules. Dans nos expériences sur le transport électrique des colloïdes (¹), nous avons vu qu'un granule colloïdal se déplace d'une longueur perceptible sous l'action d'un champ électrique, même si ce champ ne persiste qu'un temps inférieur à un millième de seconde. Il est bien évident que, quand il s'agit d'une simple orientation produite par le champ magnétique, elle pourra se faire en un temps très court lorsque les particules seront en suspension dans un liquide où elles peuvent librement se mouvoir.

*Théorie où l'on admet un changement dans la distribution des particules.* — Les théories dans lesquelles on peut s'expliquer la biréfringence et le dichroïsme magnétique en tenant compte de cette hétérogénéité du milieu qui est nécessaire, peuvent se diviser en deux groupes : on peut supposer, en effet, ou bien que les particules se disposent dans le liquide de façon à n'être pas également réparties dans toutes les directions, ou bien que chaque particule dans le champ magnétique tend à prendre une orientation déterminée. Dans l'une et l'autre hypothèse, on trouve que le milieu ne doit pas rester isotrope.

Examinons d'abord les théories du premier groupe : Des travaux théoriques où l'on admet pour la répartition des particules des hypothèses particulièrement simples se

---

(¹) *Jour. de Ch. phys.*, t. IV, 1906, p. 365; ou *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, Chap. VII.

prêtant à une étude un peu détaillée, et aussi des recherches expérimentales faites sur les ondes électro-magnétiques permettent d'affirmer qu'une modification systématique dans la répartition, d'abord arbitraire des particules, doit entraîner la biréfringence et le dichroïsme du milieu qui les contient. En ce qui concerne les travaux théoriques, nous ne ferons que signaler les travaux d'Otto Wiener ([1]), où il imagine un milieu stratifié formé de lamelles parallèles superposées, et où il montre que ce milieu acquiert les propriétés d'un milieu uniaxe dont l'axe serait perpendiculaire à ces lamelles. Ce travail de Wiener rend bien compte de ces phénomènes de biréfringence lamellaire dont quelques-uns sont connus depuis longtemps et dont Wiener a eu raison de souligner l'importance, mais il semble difficile de supposer que les particules des colloïdes qui nous occupent se disposent de façon à former des strates régulières perpendiculaires aux lignes de force. Nous devons insister davantage sur les théories où l'on admet que les particules se disposent de façon à former des files parallèles aux lignes de force. On trouve encore qu'un milieu doit être biréfringent s'il renferme des obstacles ayant la forme de cylindres tous parallèles les uns aux autres comme le serait un ensemble de fils tendus. Ce cas a été étudié théoriquement par Lord Rayleigh ([2]); les expériences correspondantes sur les ondes électro-magnétiques, au moins en ce qui concerne le dichroïsme, avaient déjà été faites par Hertz ([3]) lui-même, et des expériences analogues ont été réalisées sur les radiations calorifiques par Du Bois et Rubens ([4]). Un réseau formé de fils parallèles de diamètre plus petit

([1]) Otto Wiener, *Physik. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 332.
([2]) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, t. XXXIV, 1892, p. 481.
([3]) Hertz, *Jour. de Phys.*, 2e série, t. VIII, 1889, p. 132.
([4]) Du Bois et Rubens, *Wied. Ann.*, t. XLIX, 1893, p. 593 et *Berichte d. d. physik. Gesell.*, t. II, 1904, p. 77.

que la longueur d'onde se comporte comme un milieu dichroïque, les vibrations électriques parallèles aux fils étant plus affaiblies par transmission.

C'est dans cet ordre d'idées que Braun a cherché l'explication du phénomène de Majorana et c'est sans doute aussi à cette explication que Kerr faisait lui-même allusion lorsqu'il intitulait la description d'une expérience que nous avons citée plus haut (p. 147) *Brush grating experiment*. Braun a montré expérimentalement ([1]) qu'on pouvait réaliser artificiellement un milieu biréfringent pour les ondes hertziennes. Il a fait traverser à ces ondes un espace où se trouvaient alignées parallèlement les unes aux autres des colonnes verticales formées de briques posées les unes au-dessus des autres. Chacune de ces briques considérée isolément était plus petite que la longueur d'onde des radiations employées et jouait ainsi en quelque sorte le rôle d'un objet ultramicroscopique. Il a trouvé que la vibration incidente rectiligne devenait très nettement elliptique, les différences de marche correspondantes étant une fraction notable de longueur d'onde. Nous verrons tout à l'heure si cette explication de Braun peut être adoptée sans modification.

Toujours dans cet ordre d'idées où l'on admet que le champ magnétique modifie la répartition des particules du colloïde, nous devons citer le travail récent de Havelock ([2]) qui n'admet pas la formation de files formées de particules alignées bout à bout, mais qui suppose simplement que les distances moyennes entre les particules ne restent plus les mêmes dans les diverses directions. Havelock imagine alors à la suite de Lord Rayleigh un milieu contenant en suspension de petites sphères occupant une petite partie du volume total, et suppose d'abord que ces

---

([1]) BRAUN, *Physik. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 202.

([2]) HAVELOCK, *Proc. of the Royal Soc.*, t. LXXVII, A. 515, 1906, p. 170.

particules sont réparties sur les mailles d'un réseau cubique, puis que l'anisotropie créée par l'action du champ magnétique équivaut à la substitution à ce réseau cubique d'un réseau où les mailles seraient en forme de parallélépipède à base carrée. Par exemple, on imaginera dans certains cas que les parallélépipèdes sont des cubes aplatis dans le sens des lignes de force, la distance moyenne des particules étant plus faible dans le sens de ces lignes que dans le sens perpendiculaire. Havelock étend alors les calculs de Lord Rayleigh à un milieu présentant cette structure; il suppose que non seulement les dimensions des particules, mais encore leurs distances, sont petites par rapport à la longueur d'onde (1); il rend compte ainsi de la biréfringence et aussi du dichroïsme (en admettant que les particules ont une certaine conductibilité) et retrouve même ainsi la règle de Majorana et la règle relative aux indices que nous avons indiquée.

Cette théorie d'Havelock semble donc rendre compte d'une façon assez précise des faits expérimentaux. Nous ne pouvons cependant pas l'admettre. En effet, pour expliquer la différence entre les liquides à biréfringence positive et les liquides à biréfringence négative, Havelock admet que les premiers sont paramagnétiques et les seconds diamagnétiques. Or toutes les liqueurs actives que nous avons étudiées, même celles dont la biréfringence est purement négative, sont attirées par l'aimant.

*Orientation des particules par le champ.* — A côté de ces théories où l'on admet que la répartition des parcules est changée, il y en a une autre à examiner, celle où l'on admet qu'elles restent distribuées au hasard, mais qu'elles sont orientées par l'action du champ magnétique. Cette hypothèse a déjà été faite par Schmauss.

---

(1) Ce n'est certainement pas le cas, au moins lorsque les solutions sont très diluées.

Avant de chercher à montrer, d'une façon plus précise qu'il ne l'a fait lui-même, comment elle rend compte des propriétés magnéto-optiques observées, nous ferons remarquer que ce n'est pas à vrai dire une hypothèse, mais une conséquence nécessaire de certains faits observés parallèlement aux lignes de force. Des particules dont les propriétés diffèrent de celles du milieu liquide qui les baigne doivent nécessairement tendre à s'orienter sous l'action du champ, sauf si l'on peut les assimiler à des sphères isotropes, comme le seraient par exemple des gouttelettes liquides formant une émulsion. Or, parmi nos expériences, celles qui se rapportent à la polarisation rotatoire magnétique des mélanges de colloïde et de gélatine (*voir* p. 304) sont tout à fait contraires à cette assimilation. On ne s'expliquerait pas ainsi qu'un même champ magnétique produise des phénomènes (notamment des phénomènes résiduels) différents suivant que pendant la prise en gelée les particules étaient ou non soumises à l'action du champ.

Les particules ayant une forme ou une structure non isotrope doivent nécessairement s'orienter sous l'action du champ. Mais comment se fait-il que cette orientation ne se produise pas déjà dans des champs très faibles et que, d'autre part, comme nous l'avons toujours trouvé, les phénomènes magnéto-optiques deviennent de plus en plus nets à mesure que la grosseur des grains augmente? Schmauss ne donnait pas de réponse à cette question; il nous paraît qu'il est tout naturel de la chercher dans l'intervention des mouvements browniens. Ce sont ces mouvements, quelle que soit leur cause, qui à chaque instant dérangent plus ou moins la particule de la position qu'elle tend à prendre naturellement. Or, ces mouvements, toutes choses égales d'ailleurs, deviennent de plus en plus marqués à mesure que les particules deviennent plus petites. Si l'on admet l'hypothèse par laquelle M. Gouy

les explique, c'est-à-dire si on les considère comme un résultat de l'agitation thermique du liquide, on comprend en effet qu'une particule extrêmement petite offre au choc des molécules du liquide une surface *relativement* plus grande. Mais cette hypothèse même n'est pas nécessaire : il suffit d'admettre comme un fait expérimental que les mouvements browniens ont de plus en plus d'importance quand les particules deviennent de plus en plus petites pour qu'on s'explique cette influence de la grosseur des grains dont nous avons trouvé des exemples si nets.

Pour que cette explication soit valable, il faut que les mouvements browniens persistent dans un champ magnétique tel que ceux qui servaient dans nos expériences. Or, en réduisant assez les dimensions du bloc de verre éclaireur de notre ultramicroscope pour qu'il puisse être disposé entre les pièces polaires de l'électro-aimant, nous avons pu, avec divers liquides (fer de Bredig ou liquides à forte biréfringence), voir ce que devenaient ces mouvements dans un champ d'environ 13000 gauss : ils ne paraissent nullement modifiés.

Ces mêmes expériences nous ont permis de soumettre à un contrôle direct l'explication que Braun avait admise pour le phénomène de Majorana et où il admettait, comme nous l'avons vu tout à l'heure, que les particules s'alignent de façon à former des files dessinant les lignes de force. Or, en examinant ainsi à l'ultramicroscope des liqueurs très actives dans le champ magnétique, nous avons toujours vu (1) que les granules paraissent rester

---

(1) Il y aurait probablement une exception à faire pour les suspensions de fer dans la glycérine, obtenues par pulvérisation électrique. Dans ce cas, les particules sont visibles au microscope; ce sont des fragments irréguliers de fer que non seulement l'on peut voir, mais dont on peut distinguer la forme en éclairant par transparence. De tels gros grains formés d'une substance ayant des propriétés ferroma-

indépendants, et qu'il ne se forme pas d'assemblages dont les dimensions (au moins dans un sens) atteignent les grandeurs microscopiques. Avec le fer de Bredig, dont les grains sont très visibles, on aurait certainement vu ces grains se rapprocher les uns des autres s'il en avait été ainsi. Avec dù fer Bravais très actif, les grains sont plus difficiles à distinguer nettement les uns des autres, mais ici encore on aurait vu se former des files de particules tant soit peu allongées.

On pourrait supposer que, dans ces observations, le mouvement de déplacement des granules est gêné par la présence des parois solides qui limitent la préparation, et que, sous l'épaisseur employée, le liquide n'était peut-être pas devenu biréfringent. Comme les surfaces limites étaient parallèles aux lignes de force, que, d'autre part, les mouvements browniens persistaient, cette objection n'était guère défendable. Nous l'avons d'ailleurs écartée complètement en vérifiant (dans le cas du fer Bravais) que, même pris sous l'épaisseur très faible des préparations employées, le liquide gardait ses propriétés magnéto-optiques. Il nous a suffi de renvoyer verticalement avec un miroir le faisceau de lumière jaune provenant de l'arc au mercure, de façon à ce qu'il vienne traverser normalement la préparation, après avoir été polarisé par un nicol à 45° des lignes de force. Le microscope était lui-même muni d'un analyseur, et, dans ces conditions, on voyait le champ tout entier s'éclairer nettement au moment où on lançait le courant dans l'électro-aimant.

Le fond lumineux ainsi rétabli n'est pas assez intense pour qu'on puisse chercher à voir s'il est lui-même

---

gnétiques aussi marquées doivent nécessairement dessiner un spectre magnétique : il suffit d'approcher un vase renfermant le liquide des pièces polaires de l'électro-aimant pour voir que la liqueur tout entière prend un aspect strié particulier et qu'il se forme, au voisinage immédiat des pièces polaires, des chatnons véritables.

discontinu et s'il apparaît un point brillant correspondant à chacun des granules de la liqueur active. S'il en avait été ainsi, on aurait eu là un procédé indirect, applicable seulement dans ce cas particulier, pour mettre en évidence les particules ultramicroscopiques. En réalité, la modification qu'imprime à la lumière chacun des granules considéré isolément doit être beaucoup trop faible pour qu'un semblable procédé soit applicable. Nous noterons toutefois que, dans certains cas, des lambeaux formés par l'agglomération de plusieurs grains s'éclairaient assez lorsqu'on excitait l'électro-aimant, pour se distinguer nettement du fond lui-même, qui n'était pas résolu. De tels assemblages de granules qui possèdent ainsi une certaine symétrie peuvent, d'ailleurs, se former pendant que le colloïde est placé dans le champ magnétique, et gardent leurs propriétés lorsqu'on les étudie en dehors du champ. Nous en avons cité un exemple page 186.

Mais la formation de tels assemblages est un fait exceptionnel, et, dans l'immense majorité des cas, les particules en suspension dans le liquide restent indépendantes les unes des autres. Ces particules n'étant pas des sphères isotropes, doivent nécessairement s'orienter. Il nous reste à examiner comment cette orientation explique les phénomènes optiques observés.

*Hypothèse de particules isotropes et allongées.* — Une hypothèse particulièrement simple qui se présente tout naturellement à l'esprit pour expliquer l'orientation des particules par le champ, est celle qui consiste à admettre que la matière qui les constitue est isotrope, mais que leur forme est plus ou moins allongée. Si ces particules sont plus magnétiques que le milieu qui les entoure (c'est le cas de tous les colloïdes ferriques que nous avons étudiés), elles seront soumises à un couple qui tendra à placer la plus grande dimension parallèlement aux lignes de force. Pour avoir la valeur exacte du

couple qui agit pour une position donnée de la particule, il faudrait avoir des renseignements sur la forme des particules (car le champ démagnétisant ne peut certainement pas être négligé) et mieux connaître aussi les propriétés magnétiques des corps qui constituent la particule et le liquide intermicellaire. Ces connaissances nous font défaut et nous ne savons pas *a fortiori* comment varie la perméabilité magnétique de ces milieux en fonction du champ magnétisant. Si l'on admet comme première approximation que, dans les champs faibles, cette perméabilité est constante, on trouve que, toutes choses égales d'ailleurs, le couple directeur varie proportionnellement au carré du champ. Si l'action antagoniste des mouvements browniens ne change pas, et si la biréfringence dépend directement de l'orientation, cette biréfringence doit varier proportionnellement au carré du champ. C'est la loi parabolique trouvée d'abord par Majorana et qui, dans certains cas, se vérifie jusqu'à des valeurs assez notables du champ. Si la perméabilité décroît lorsque l'intensité du champ augmente, ou bien si l'action du champ est suffisante pour orienter complètement toutes les particules, on aura, au contraire, une courbe *à saturation*. L'hypothèse de particules isotropes doit donc être examinée, et il faut se demander comment l'orientation peut produire les propriétés magnétiques observées.

Les propriétés optiques d'un liquide colloïdal diffèrent de celles du liquide intermicellaire, parce que la lumière se diffracte sur les particules du colloïde. C'est par suite de cette diffraction que, d'abord, la lumière transmise est affaiblie, qu'elle est même souvent colorée et que la vitesse de propagation est modifiée comme le montrent les mesures d'indices de réfraction [1]. Or, si une parti-

---

[1] *Voir* plus haut quelques mesures relatives au fer Bravais.

cule est allongée, elle doit diffracter plus de lumière lorsque les vibrations qui l'abordent sont parallèles à sa grande dimension. On ne peut considérer cela comme un fait expérimental directement établi, mais c'est une extension légitime des observations faites sur des corps qui ne sont ultramicroscopiques que dans une dimension. Parmi ces observations, on peut citer celles de Fizeau sur des stries *très fines*, celles de Gouy sur la diffraction par le tranchant très effilé d'un rasoir, et aussi l'aspect des stries ultramicroscopiques que présente presque toujours une lame de verre quelconque. Lorsqu'on examine à l'ultramicroscope, avec un éclairage latéral (comme c'est le cas dans notre appareil), la surface d'une bonne lame de verre, on voit qu'elle présente toujours quelques rayures, mais ces rayures semblent avoir une direction privilégiée : celle qui est normale au faisceau éclairant. Si l'on fait tourner la lame dans son plan, on voit apparaître d'autres rayures qui étaient précédemment invisibles et qui sont maintenant visibles, parce que leur direction se trouve perpendiculaire à l'axe du faisceau éclairant, c'est-à-dire parallèle aux vibrations incidentes. On peut d'ailleurs s'assurer, en polarisant la lumière incidente sans toucher à la lame, que l'intensité de l'image varie nettement dans le sens prévu lorsqu'on change la direction des vibrations elles-mêmes ([1]).

Ces observations peuvent être étendues au cas de corps ultramicroscopiques dans toutes leurs dimensions, mais de forme suffisamment allongée. Qu'arrivera-t-il si maintenant nous avons dans un milieu transparent une foule de petites particules? Nous les supposerons, pour sim-

---

([1]) Cette observation se fait plus commodément en employant un polariseur immobile et en faisant tourner une lame demi-onde interposée à sa suite sur le trajet du faisceau. En faisant tourner le polariseur lui-même, le faisceau lumineux pourrait ne pas rester bien immobile.

plifier, identiques et toutes orientées parallèlement au champ.

Imaginons maintenant un faisceau de lumière polarisée normal aux lignes de force. Si la direction des vibrations est parallèle à la direction des lignes de force, et par suite à la longueur des particules, la lumière diffractée sera beaucoup plus intense que si l'on tourne le polariseur d'un angle droit de façon à laisser passer des vibrations perpendiculaires au champ. Si c'est la diffraction qui explique les modifications du faisceau transmis, on voit qu'il sera plus affaibli et plus retardé aussi en traversant le milieu soumis à l'action du champ. Ce milieu doit donc devenir à la fois dichroïque et biréfringent, et le sens des deux phénomènes doit obéir précisément à la règle qu'a trouvée Majorana. Dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, le dichroïsme et la biréfringence sont tous deux positifs.

On peut même, par un raisonnement un peu simpliste, il est vrai, montrer que l'on peut retrouver ainsi le résultat relatif aux deux indices principaux que nous avons signalé plus haut. Nous supposerons, dans ce qui va suivre, que la diffraction est nulle lorsque les particules sont normales à la direction de la vibration incidente. Cette hypothèse n'est certainement pas exacte en toute rigueur; on pourrait d'ailleurs s'en passer (1); nous la ferons cependant, parce qu'elle permet d'exposer le raisonnement en quelques lignes.

Lorsque le champ magnétique a orienté toutes les particules, une vibration parallèle à la direction de ces particules est modifiée par toutes; au contraire, une vibration

(1) On arriverait aux mêmes relations en admettant que l'action d'une particule sur une vibration normale à sa grande direction n'est pas nulle, mais plus faible que lorsqu'elle lui est parallèle.

perpendiculaire à la direction des particules n'est dans notre hypothèse modifiée par aucune. Si maintenant le champ magnétique n'intervient pas, les particules sont réparties au hasard; elles n'agissent pas toutes de la même façon, mais tout se passe comme si le tiers seulement des particules agissait de la même façon que précédemment ([1]).

On retrouve ainsi la règle d'après laquelle l'indice du milieu non modifié est compris entre les deux indices principaux du milieu aimanté, qui en diffèrent de quantités inégales. Si l'on appelle $n'$ l'indice des vibrations perpendiculaires aux lignes de force, $n''$ l'indice des vibrations parallèles, $n$ l'indice primitif, et qu'on pose $n'' = n' + 3\varepsilon$, on aura $n = n' + \varepsilon$. On en déduit $n'' - n = 2(n - n')$. L'expérience du prisme faite sur un liquide positif ne permettait pas de vérifier numériquement cette relation, mais ne s'opposait pas à ce qu'on puisse l'admettre.

On trouvera sans doute que, dans cette façon de se rendre compte en gros des phénomènes, on a simplifié outre mesure, en supposant que les particules interviennent seulement par la diffraction qu'elles produisent, en d'autres termes, en admettant que les particules se conduisent comme des corps opaques et qu'il n'y a pas à tenir compte de la lumière qui les pénètre. Il serait possible de compléter cette explication en s'affranchissant de ces restrictions, et en supposant simplement que les particules qui s'orientent ont des propriétés qui diffèrent de celles du milieu qui les entoure. La théorie qui semble répondre le mieux au problème général qui se pose ainsi est celle qui a été donnée par Lampa ([2]) lorsqu'il

([1]) Les raisonnements qui permettent d'énoncer cette proposition sont analogues à ceux qu'on fait dans la théorie cinétique des gaz. L'action de chaque particule est proportionnelle à $\cos^2\alpha$, $\alpha$ étant l'angle de la vibration avec la longueur de la particule.

([2]) Lampa, *Wien. Berichte*, t. CIV, 2*a*, 1905, p. 681 et 1179.

essayait d'expliquer les propriétés biréfringentes des milieux cristallisés en admettant qu'ils renferment des particules en forme d'ellipsoïdes tous sensiblement orientés. En somme, cette explication ne diffère pas essentiellement dans ses grands traits de celle qu'admettait Braun : la seule différence, c'est que les obstacles qu'on imagine ne sont plus des corps très allongés beaucoup plus grands que la longueur d'onde. Si l'on admet simplement que toutes les particules restent indépendantes, mais ont une direction prédominante et restent toutes orientées de la même façon, le problème qui se pose est plus compliqué théoriquement, mais doit nécessairement conduire à des conclusions analogues.

Comme expériences où l'on a réalisé artificiellement un milieu ainsi constitué, on ne peut guère citer que celles faites par Rubens et Nichols sur les résonnateurs pour l'infra-rouge (¹). Ces physiciens observaient la réflexion des rayons *restants* sur des plaques portant parallèlement un grand nombre de rectangles pareils découpés dans un dépôt d'argent et de dimensions inférieures aux longueurs d'onde employées. Sans nous occuper ici de la relation que présente le pouvoir réflecteur avec la dimension des résonnateurs, nous retiendrons simplement de leurs résultats que, dans tous les cas, les vibrations parallèles à la longueur des résonnateurs se réfléchissent mieux que les vibrations perpendiculaires. Elles doivent donc être plus affaiblies par transmission, et doivent avoir les propriétés dichroïques des réseaux de fils de Du Bois et Rubens.

L'expérience correspondante permettant d'illustrer cette théorie avec des ondes électromagnétiques n'a pas encore été faite ; elle consisterait à répéter celle que Braun a réalisée sur des piles de briques, en disposant

(¹) Rubens et Nichols, *Wied. Ann.*, t. LXV, 1898, p. 456.

les briques toutes parallèlement les unes aux autres, mais en les laissant séparées et sans former de colonnes verticales. Braun lui-même pensait que, si l'on faisait cette expérience, elle donnerait le même résultat qu'il a obtenu ; c'est cette expérience modifiée qui nous semble représenter d'une façon correcte l'explication par l'orientation de particules isotropes de la biréfringence et du dichroïsme magnétiques positifs. Remarquons, en effet, que, nous avons toujours raisonné en admettant que les particules s'orientaient toutes parallèlement au champ, et que, si ces particules sont plus réfringentes et plus absorbantes que le milieu qui les entoure, ce sont seulement les phénomènes de signe positif dont on rend compte ainsi d'une façon simple.

*Anisotropie des particules.* — Pour expliquer d'une façon analogue l'existence, constatée dans quelques liquides, d'une biréfringence magnétique négative et d'un dichroïsme négatif, on admettra cette fois que les particules se disposent avec leur plus grande dimension perpendiculaire au champ. Si cette hypothèse peut être admise, on étendra sans difficulté à ce cas les raisonnements qui précèdent, bien que la question soit un peu compliquée par le fait que les particules ne sont plus cette fois toutes orientées parallèlement (1).

Seulement, pour admettre cette hypothèse, il est nécessaire de supposer que la matière qui forme les particules n'est pas isotrope. On ne peut pas, en effet, supposer comme le faisait Schmauss, que les particules se

(1) C'est ainsi que, dans le raisonnement où l'on ne tenait compte que de la diffraction, on retrouvera encore pour les liquides négatifs la règle relative aux indices; une vibration parallèle au champ magnétique ne sera modifiée dans sa propagation par aucune particule, une vibration normale au champ est modifiée comme si la moitié des particules agissait au maximum, et enfin lorsque le champ n'agit pas, tout se passe comme s'il y avait seulement le tiers des particules, mais toutes orientées parallèlement à la vibration incidente.

trouvent dans un liquide plus fortement magnétique que la substance qui les forme elles-mêmes. Nous avons, en effet, toujours trouvé, même dans le cas des liquides à biréfringence purement négative, que c'est l'inverse qui a lieu ; un corps isotrope allongé, plus magnétique que le milieu qui l'entoure, ne peut pas se mettre en croix avec les lignes de force, et l'existence des liquides négatifs nous paraît inconciliable avec l'existence de particules isotropes.

Si, au contraire, les particules sont anisotropes, elles tendront encore à s'orienter dans le champ magnétique; mais, comme leurs propriétés magnétiques changent avec la direction, elles ne s'orienteront pas nécessairement avec leur grande dimension dirigée suivant les lignes de force. Si, par exemple, les propriétés magnétiques sont plus faibles dans le sens où la particule magnétique est la plus longue, il pourra bien arriver que la plus grande dimension de la particule orientée soit perpendiculaire au champ. Si les particules sont anisotropes, on peut donc s'expliquer les biréfringences et les dichroïsmes négatifs, et même, quand les phénomènes avaient le signe opposé, l'hypothèse de l'isotropie n'est pas nécessaire. En résumé, on doit souvent admettre simultanément que les particules sont anisotropes à la fois dans leur forme et dans leur structure. Ces deux hypothèses ne sont pas inconciliables, bien au contraire.

*Particules cristallisées.* — L'anisotropie que nous sommes ainsi conduits à admettre vient rattacher les phénomènes présentés par les colloïdes proprement dits et ceux que donnent ces liqueurs où l'on sait, d'une façon certaine, qu'il y a des particules cristallines en suspension. C'est le cas de ces liqueurs obtenues en formant dans l'eau un précipité très fin ou en mettant en suspension dans un milieu convenable des poudres cristallines obtenues par le broyage (p. 199).

Dans tous les cas, même dans un champ bien uniforme, un fragment cristallin doit nécessairement être soumis à un couple directeur qui tend à l'orienter. On sait, en effet, qu'un fragment de cristal, par exemple un rhomboèdre de spath d'Islande, suspendu entre les pôles d'un électro-aimant, tourne et prend une position d'équilibre déterminée (dans l'exemple cité, l'axe se met en croix avec les lignes de force). Il n'y a aucune raison de supposer que des fragments de cristaux très petits ou même ultramicroscopiques se comporteront d'une façon différente, et, dans le cas de ces particules cristallisées, l'orientation peut être considérée comme un fait expérimental.

Savoir quelle est cette orientation pour un fragment cristallin donné, est un problème assez difficile à résoudre ; il ne suffit pas, en effet, de connaître la forme et l'orientation de l'ellipsoïde dont les axes correspondent aux coefficients d'aimantation principaux et qui représente les propriétés magnétiques du milieu cristallisé. Cela ne suffirait que si l'on avait une sphère taillée dans le cristal, ou un fragment cristallin de forme peu différente. Si cette condition n'est pas réalisée, il faudrait connaître la forme exacte du cristal pour savoir comment il va s'orienter. Nos connaissances sur les propriétés magnétiques des cristaux sont encore bien incomplètes et l'ellipsoïde d'aimantation n'est en général pas connu; mais, même si elles étaient complétées, cela ne suffirait pas pour résoudre complètement le problème. Tout ce qu'on peut dire, c'est que des particules de même nature qui ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres tendront toutes à s'orienter simultanément dans le champ.

Pour expliquer les propriétés magnéto-optiques que présentent alors de telles suspensions, on peut d'abord être tenté de les rattacher aux modifications que chaque fragment considéré isolément fait subir au faisceau lumineux qu'il rencontre. Imaginons pour un instant

que les cristaux aient des formes régulières particulièrement simples, qu'ils forment par exemple des lames à faces parallèles. Cette hypothèse a été faite particulièrement par Meslin pour expliquer les propriétés des liqueurs qu'il étudiait, dont la structure est beaucoup plus grossière que celle des colloïdes, et dont les grains sont visibles sans difficulté au microscope. Pour expliquer le phénomène qu'on constate alors avec le plus de netteté, c'est-à-dire le dichroïsme, Meslin (¹) traite les particules en suspension comme formées de lamelles isotropes transparentes qui, orientées par le champ, agiraient sur la lumière un peu à la façon d'une pile de glaces. Cette explication renferme certainement une part de vérité (²), mais elle n'est pas suffisante parce qu'on ne peut pas établir de cette façon la règle relative aux indices du solide et du liquide que Meslin a trouvée. On peut la retrouver, au contraire, au moins quand on se place dans des cas particulièrement simples, en tenant compte de ce qu'il s'agit de lamelles biréfringentes que l'on continuera à supposer assez grandes pour qu'on puisse négliger les phénomènes de diffraction (³).

(¹) Meslin, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1059.

(²) Notons qu'elle ne s'applique pas au cas où les particules sont opaques, comme cela arrive pour le fer pulvérisé dans la glycérine.

(³) Prenons des lamelles uniaxes : l'axe de l'ellipsoïde d'aimantation coïncidera avec l'axe optique. Supposons que cet axe s'oriente suivant les lignes de force, les fragments cristallins s'orientant comme le feraient des sphères taillées dans le cristal. Soient $n'$, $n''$ les deux indices principaux, $n$ l'indice du liquide. Un des deux indices principaux s'écarte le plus de celui du liquide; ce sera la vibration correspondante qui sera le plus affaiblie (au moins tant que l'incidence ne sera pas très grande) sur la face correspondante de la lamelle baignée par le liquide. Si, par exemple, l'indice du liquide est plus petit que les indices du solide, ce sont les vibrations dont l'indice est le plus grand qui seront le plus affaiblies; si, au contraire, on place les cristaux dans un liquide d'indice plus élevé que $n'$ et $n''$, où ils prendront la même orientation d'après ce qu'on a supposé, ce seront au contraire les vibrations à angle droit des précédentes, celles qui ont l'indice le plus petit, qui seront le

De même, dans cette hypothèse de particules cristallines, on peut encore expliquer la biréfringence magnétique; il faudra, toutefois, comme nous l'avons déjà fait remarquer, supposer que les particules ne sont pas assez grosses pour que la lumière cesse d'être polarisée à la sortie du liquide. On peut même ainsi retrouver encore la règle relative aux deux indices principaux que l'expérience a mise en évidence, et qui se retrouvera, on peut le prévoir, dans tous les phénomènes qui sont liés à une orientation La moyenne des indices d'une substance biréfringente (supposée uniaxe pour plus de simplicité) est en effet plus voisine de l'indice ordinaire que de l'indice extraordinaire.

Il est bien évident que, si l'on passe à des cristaux ultramicroscopiques, les phénomènes de diffraction prennent une importance prépondérante : quand un miroir devient très petit, on passe sans discontinuité de la lumière réfléchie régulièrement à la lumière diffractée dans tous les sens. De même, quand une lame devient très petite (même si elle est à faces parallèles), on ne peut plus parler en toute rigueur de lumière transmise régulièrement, et la diffraction doit intervenir pour expliquer les propriétés acquises par un faisceau de lumière qui a traversé un milieu renfermant un grand nombre de petits corpuscules semblables. De chaque fragment cristallin il ne sort plus une onde régulière pareille à l'onde incidente, et, pour trouver les propriétés optiques du milieu troublé, il faut considérer chacun des points du liquide et des granules qu'il renferme avec l'état vibratoire qu'il possède réellement,

plus affaiblies. D'où la règle de Meslin. Dans les cas où il y a biréfringence, si l'on suppose que l'indice $n$ du liquide est plus petit que $n$ et $n'$, on trouve que les vibrations qui ont le plus petit indice seront le moins affaiblies. C'est la règle de Majorana. Nous en déduisons qu'il doit y avoir exception à cette règle pour les liqueurs de Meslin et Chaudier possédant à la fois le dichroïsme et la biréfringence, si le liquide est au contraire plus réfringent que les particules cristallines.

et considérer la superposition des ondes secondaires envoyées par ces différents points. On retombe en somme sur l'explication qui a été donnée plus haut à propos des liquides à biréfringence positive, avec cette seule différence que les obstacles répartis dans le milieu sont formés maintenant d'une matière biréfringente ([1]).

*Les particules des colloïdes actifs renferment-elles des fragments cristallins?* — Puisque des suspensions de poudres cristallines véritables et les colloïdes actifs ont des propriétés analogues, et qu'on peut grouper tous ces phénomènes dans une explication générale commune, on peut se demander si dans les colloïdes actifs ne se trouvent pas des particules cristallines.

Les particules des colloïdes pourraient être anisotropes sans être cristallisées. L'anisotropie pourrait exister, provenir par exemple des propriétés magnétiques des substances en présence ([2]), sans qu'il existe des cristaux véritables possédant des faces définies. Mais rien n'empêche de supposer que dans un colloïde de tels cristaux existent. Sans doute les colloïdes ont une composition complexe et variable; mais, en examinant les résultats de cette étude de la composition des colloïdes, et en tenant compte des expériences sur la filtration et le transport électrique,

---

([1]) Si les obstacles sont opaques, et si l'on cherche à expliquer les phénomènes en tenant compte de la diffraction seule, il faudrait se demander si la structure anisotrope de la substance formant l'écran n'intervient pas pour modifier les propriétés de la lumière diffractée. Il est fort possible qu'au moins en ce qui concerne les phénomènes de la diffraction éloignée, qui dépendent de la nature de l'écran, une telle modification existe; elle n'a pas été recherchée à notre connaissance.

([2]) Les expériences sur le pouvoir rotatoire magnétique du fer Bravais ancien, dont le pouvoir rotatoire est nul quand on a fait prendre en gelée une solution dans la gélatine en dehors du champ, pourraient s'expliquer en admettant que les granules sont déjà aimantés avant l'action du champ qui les oriente. A ce point de vue, il serait intéressant de voir si les propriétés de ces colloïdes seraient changées si on les préparait (par dialyse par exemple) dans un champ magnétique intense.

nous avons montré [1] que, si l'on ne peut pas admettre qu'un granule colloïdal est un fragment cristallin de composition définie et simple, il est fort possible que la partie fondamentale d'un tel granule soit souvent un noyau cristallisé. De tels noyaux imprégnés de substance étrangère auraient des propriétés tout à fait semblables à celles des particules des milieux étudiés.

C'est ainsi que l'importance très grande du choix des échantillons pour l'étude des propriétés magnéto-optiques, qui est certainement l'un des caractères les plus frappants qui distinguent ces propriétés, pourrait s'expliquer par la différence entre la forme ou la structure des fragments cristallins existant dans les liquides. Toutes les actions qui viennent modifier la façon dont une cristallisation se fait, la présence de matière étrangère, la rapidité avec laquelle les faces se développent, la température, doivent alors influer sur les propriétés magnéto-optiques. Il serait intéressant à ce point de vue de chercher si, en préparant un colloïde en présence de germes possédant des propriétés magnéto-optiques bien nettes, le colloïde ainsi préparé ne se montrerait pas particulièrement actif.

Cette hypothèse des fragments cristallins est-elle conciliable avec les faits observés suivant les lignes de force du champ qu'il nous reste à expliquer pour terminer?

Le pouvoir rotatoire magnétique des colloïdes étudiés présente, comme nous l'avons vu, les remarquables propriétés suivantes : le pouvoir rotatoire propre aux colloïdes, qui est de sens opposé à celui de l'eau (comme on le constate pour plusieurs composés ferriques vraiment dissous), dépend de la grosseur des granules du colloïde. En outre, il n'obéit pas à la loi de Verdet.

Pour expliquer le pouvoir rotatoire magnétique et du même coup le dichroïsme circulaire qui l'accompagne, il

---

[1] *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, p. 123, 132, etc.

est bien évident qu'il faut tenir compte de la lumière qui pénètre les granules et admettre que la substance ou les substances qui les forment ont un pouvoir rotatoire magnétique propre. Comme il s'agit de substances qui sont nettement magnétiques, le pouvoir rotatoire doit dépendre non pas du champ, mais de l'aimantation. Si cette aimantation elle-même ne varie pas proportionnellement au champ, il est bien évident que la loi de Verdet ne doit pas s'appliquer. Mais ce n'est pas pour cette seule raison qu'elle ne s'applique pas, et la grandeur des rotations observées dépend de la façon dont les particules sont orientées.

Rappelons en effet que nous avons observé que le pouvoir rotatoire propre au colloïde, déduit des observations faites sur les gelées de gélatine, n'est pas le même suivant que la prise en gelée a été faite dans le champ ou en dehors du champ, et qu'on constate une différence plus nette encore quand on considère les rotations résiduelles. Ces faits montrent bien que l'orientation des particules intervient pour la grandeur du pouvoir rotatoire magnétique. Cela doit être, puisque les particules ne sont pas assimilables à ces sphères isotropes, et que l'effet propre de chaque particule dépend de la façon dont elle est orientée. Les écarts avec la loi de Verdet constatés avec les liquides eux-mêmes tiennent donc non seulement à ce que l'aimantation moyenne ne varie pas proportionnellement au champ, mais à ce que les particules s'orientent de plus en plus sous son influence.

On s'explique alors ce résultat singulier que la grosseur des grains intervient pour modifier le pouvoir rotatoire magnétique lui-même comme nous l'avons constaté. Un grain considéré isolément tend toujours à se placer de façon que le produit de son épaisseur mesurée suivant les lignes de force par l'intensité d'aimantation (qu'il possède dans cette direction) soit maximum. Le pouvoir rotatoire

magnétique dépend aussi directement de ce produit. Plus les grains s'orienteront facilement, plus les rotations observées seront nettes.

Il est intéressant de comparer à ce point de vue les deux liquides dont nous avons fait l'étude suivant les lignes de force. Le premier (fer Bravais ancien) avait une biréfringence négative obéissant en première approximation au moins à la loi du carré du champ. Son pouvoir rotatoire magnétique propre a été représenté sur la figure 18. Le second, qui était un exemple très net de liquide à biréfringence positive à saturation, a donné la courbe de la figure 19. On voit que la variation très lente du pouvoir rotatoire est beaucoup plus rapidement atteinte pour ce liquide, tandis que pour le fer Bravais les rotations augmentent encore nettement dans les champs les plus intenses employés. Cette différence s'explique donc immédiatement si l'on admet que l'orientation des particules influe sur le pouvoir rotatoire (¹).

Les liquides pourraient renfermer des parcelles cristallines sans que cela empêche d'observer le pouvoir rotatoire magnétique dans la direction des lignes de force. Si même on admet que chaque particule est optiquement anisotrope, comme elle est assez petite pour ne pas exercer à elle seule une action sensible, on comprendra qu'il puisse se produire une compensation entre les effets séparément très petits produits par toutes les particules. Une telle compensation doit nécessairement se produire lorsqu'on soumet à l'action du champ des particules orientées au hasard et immobilisées par de la gélatine.

Cette expérience nous paraît même présenter l'intérêt d'en suggérer une autre tout à fait analogue pour le pouvoir rotatoire ordinaire lié à la structure chimique. Quand

(¹) Il ne faut pas s'étonner que les valeurs de $\beta$ et $\rho$ ne varient pas proportionnellement : il suffit de remarquer, par exemple, que l'épaisseur utile traversée n'est pas la même dans les deux cas.

une substance donne des cristaux biaxes, on n'est pas encore arrivé à retrouver (¹) sur le corps à l'état solide le pouvoir rotatoire moléculaire qu'elle possède à l'état dissous. On pourrait chercher à y parvenir en mettant en suspension des poudres extrêmement fines dans un liquide inerte de même densité et autant que possible de même indice.

Enfin, l'hypothèse des cristaux imprégnés de matières étrangères rend compte de ce fait singulier que l'aimantation résiduelle (de même, d'ailleurs, que les phénomènes optiques résiduels) est remarquablement stable et résiste à des champs intenses, bien que la substance ne soit pas saturée.

Nous pouvons donc conclure en disant que, d'une façon générale, l'anisotropie des particules et peut-être l'hypothèse plus particulière de particules cristallines entrant dans leur composition permettent de grouper dans une explication commune l'ensemble des faits fournis par l'observation. Ceux-ci viennent donc dans un cas particulier, il est vrai, préciser nos idées sur les particules ultramicroscopiques des colloïdes étudiés. Les renseignements, à vrai dire encore vagues, auxquels nous avons été conduits, pourraient être précisés en poursuivant de semblables recherches et en faisant en même temps des mesures magnétiques proprement dites. Il faudrait étudier à la fois d'une façon plus complète, d'abord des gelées où les particules seraient immobilisées et dont l'étude donnerait les propriétés moyennes de la substance formant les particules, les liquides eux-mêmes ou des

(¹) Les observations de Pocklington et de Dufet ont bien montré l'existence du pouvoir rotatoire dans la direction des axes optiques, mais ce pouvoir rotatoire n'a pas encore été rattaché au pouvoir rotatoire moléculaire, les deux axes optiques donnant d'ailleurs, dans le sucre, par exemple, des pouvoirs rotatoires différant par la grandeur et par le signe.

gelées produites dans le champ magnétique où les particules peuvent s'orienter ou sont déjà orientées. De la comparaison, on pourrait déduire des renseignements plus précis sur leur forme et leur structure.

L'étude des propriétés magnétiques de ces solutions colloïdales montrerait sans doute (c'est une conséquence presque nécessaire de ce qui précède) que ces propriétés, elles aussi, dépendent de la grosseur des grains et varient suivant qu'on les laisse libres ou non de se mouvoir. Les résultats qu'elles fourniraient pourraient n'être pas sans intérêt au point de vue de la théorie des corps ferromagnétiques.

## RÉSUMÉ DU TRAVAIL.

Pour terminer, nous rappellerons rapidement les principaux résultats acquis au cours de ce travail.

*Au point de vue expérimental,* nous avons complété d'abord l'étude des phénomènes de biréfringence et de dichroïsme magnétiques trouvés par Majorana, en utilisant un appareil à pénombres que l'emploi de l'arc au mercure a permis de rendre très commode et très sensible; cette source est certainement très précieuse pour bon nombre de recherches polarimétriques. En étudiant le *fer Bravais,* nous avons pu étudier directement, par la méthode du prisme, les deux indices principaux qu'acquiert cette substance, lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique. Nous avons fait des expériences qui nous ont permis de vérifier l'hypothèse faite par Schmauss de l'orientation des particules par le champ magnétique, et de donner, de plus, une explication du phénomène de l'*inversion* que l'on observe avec ce liquide, lorsqu'on fait changer l'intensité du champ ou la température. Les recherches où nous avons employé des champs intenses nous ont donné un résultat que nous avions prévu théoriquement, savoir que la proportionnalité de la biréfrin-

gence et du carré de l'intensité du champ ne peut plus être admise, même comme loi approximative, lorsque le champ est suffisamment intense.

En étudiant *d'autres solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique,* nous avons trouvé qu'on pourrait augmenter beaucoup l'activité de tels liquides par un chauffage plus ou moins prolongé, et que les changements dans les propriétés magnéto-optiques sont accompagnés par un changement de la grosseur des granules ultramicroscopiques de ces colloïdes. Nous avons montré que le signe des phénomènes magnéto-optiques n'est pas régi, comme on l'avait pensé, par la plus ou moins grande quantité de fer dissous dans le liquide intermicellaire. Enfin, nous avons préparé de *nouveaux liquides présentant la biréfringence magnétique* et en particulier des liquides ne renfermant pas de métaux magnétiques.

Les recherches décrites, dans la seconde Partie, sur les phénomènes magnéto-optiques observés dans la direction des lignes de force du champ, nous ont montré que certaines solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique présentent un pouvoir rotatoire magnétique très marqué, accompagné de *dichroïsme magnétique circulaire.* Ce pouvoir rotatoire magnétique n'obéit pas à la loi de Verdet, il varie suivant les échantillons et dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la grosseur des granules colloïdaux ; il n'est pas le même suivant que les granules sont libres dans le liquide ou mêlés à de la gélatine qui les empêche de s'orienter. En ajoutant ainsi de la gélatine à des liquides, nous avons pu fixer le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique et préparer des gelées qui, retirées de l'électro-aimant, continuent à faire tourner le plan de polarisation. Ces gelées se comportent comme des *aimants transparents* et nous avons pu montrer directement qu'elles sont effectivement aimantées.

L'ensemble des recherches expérimentales précédentes

et les résultats de l'étude ultramicroscopique, poursuivie sur les liquides eux-mêmes pendant qu'ils sont soumis à l'action du champ magnétique, nous ont permis de faire un choix entre les théories proposées pour ces phénomènes magnéto-optiques. Ces phénomènes ne s'observent que dans les liqueurs hétérogènes, ils ne sont pas dus à un changement dans la répartition des granules au sein du liquide, mais bien à l'orientation de ces granules; nous avons montré comment la théorie de Braun, avec une modification nécessaire, rend compte des faits observés. De plus, les particules du colloïde ne se comportent pas comme des corps isotropes de forme plus ou moins allongée, mais il faut admettre qu'ils sont formés, au moins dans certains cas, d'une substance elle-même anisotrope, de sorte qu'on peut rapprocher les propriétés de ces colloïdes de celles que Meslin et Chaudier ont observées sur leurs liqueurs mixtes. Rien n'empêche même d'admettre que dans les particules des colloïdes possédant ces curieuses propriétés magnéto-optiques se trouvent de véritables fragments cristallins qui en forment une partie importante; ni les propriétés physiques, ni les résultats fournis par l'analyse chimique n'empêchent d'admettre cette conclusion.

Ces phénomènes magnéto-optiques ne constituent pas, comme on l'avait pensé au début, une nouvelle propriété générale des milieux soumis à l'action du champ magnétique; en revanche, ils nous permettent, dans des cas particuliers, de préciser l'idée que l'on doit se faire de ces granules colloïdaux que l'on peut voir, mais sur lesquels on ne sait pas encore grand'chose. Ils ont aussi un autre intérêt : dans bien d'autres phénomènes, où n'intervient pas le magnétisme, la présence de particules, orientées sous des actions diverses, peut aussi jouer un rôle essentiel sans que ce rôle ait été soupçonné.

# SUR QUELQUES ÉMULSIONS PRODUITES PAR LES AMALGAMES AVEC L'EAU ET DIFFÉRENTS LIQUIDES;

PAR M. P. LEBEAU.

---

Dans le cours de ses recherches sur l'ammonium notre regretté maître Henri Moissan avait observé que l'amalgame de platine possédait la curieuse propriété de former avec l'eau et divers autres liquides des sortes d'émulsions présentant une grande stabilité, ayant une consistance butyreuse et rappelant l'aspect de l'amalgame d'ammonium. Une Communication résumant ses expériences sur ce sujet a été présentée à l'Académie des Sciences, par M. le professeur Lippmann (1).

Nous décrirons, dans ce Mémoire, les essais que nous avons faits dans le but de compléter l'étude de ce phénomène et de rechercher si cette propriété n'appartenait qu'à l'amalgame de platine. Nous avons en premier lieu fait varier les différents facteurs susceptibles d'intervenir dans la production des émulsions.

1° *Influence de la teneur en platine de l'amalgame sur le volume de l'émulsion.* — Les expériences ont été faites avec des amalgames résultant de l'action du mercure sur de la mousse de platine préparée par calcination du chloroplatinate d'ammonium à une température aussi basse que possible.

L'amalgame de platine à 3 pour 100 forme une masse presque solide qui en raison de sa consistance ne peut donner d'émulsion. Ce n'est qu'avec un amalgame à 2 pour 100 que le phénomène se produit facilement et

---

(1) HENRI MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 593.

atteint de suite son maximum. Nous avons réuni dans le Tableau ci-dessous les résultats obtenus en agitant $2^{cm^3}$ d'amalgames renfermant des quantités différentes de platine avec $12^{cm^3}$ d'eau, dans des tubes de verre gradués de $14^{mm}$ de diamètre.

| Platine contenu dans $100^g$ d'amalgame. | Volume de l'émulsion. | Platine contenu dans $100^g$ d'amalgame. | Volume de l'émulsion. |
|---|---|---|---|
| g | $cm^3$ | g | $cm^3$ |
| 2 | 13,5 | 0,19 | 11,5 |
| 1,7 | 13,5 | 0,14 | 9,5 |
| 1,56 | 13,5 | 0,114 | 9 |
| 1,25 | 13 | 0,095 | 8,5 |
| 1 | 13 | 0,081 | 7,5 |
| 0,8 | 12,5 | 0,057 | 6 |
| 0,6 | 12 | 0,044 | 4,5 |
| 0,57 | 12 | 0,038 | 4,5 |
| 0,285 | 12 | | |

Avec un amalgame ne renfermant plus que 0,003 de platine pour 100 on ne constate plus d'augmentation de volume, le mercure présente seulement une tendance à se diviser par l'agitation.

Les émulsions provenant de l'agitation avec l'eau, d'amalgames renfermant moins de 0,1 pour 100 de platine, sont peu stables. Si on les agite de nouveau après un dépôt de 24 heures, elles se détruisent et l'amalgame reprend sensiblement son volume primitif.

L'espace occupé par l'émulsion formée au moyen d'un volume donné d'amalgame et d'un volume d'eau constant, diminue donc avec la teneur en platine et les émulsions ne sont très stables que lorsque cette teneur est supérieure à 0,1 pour 100.

Lorsque l'amalgame est agité avec une quantité d'eau inférieure au volume d'émulsion qu'il peut fournir, l'eau disparaît complètement, rien ne surnage au-dessus de l'amalgame émulsionné.

2° *Influence de la nature du liquide.* — M. Moissan avait déjà montré que le volume de l'émulsion, résultant d'une même quantité d'amalgame de platine, dépendait de la nature du liquide. On peut encore mettre ce fait en évidence en employant des mélanges de liquides.

Les mélanges d'eau et d'alcool produisent avec le même amalgame des augmentations de volume intermédiaires entre celles que donnent ces liquides purs :

| | Volume de l'émulsion pour $2^{cm^3}$ d'amalgame. |
|---|---|
| | cm³ |
| Alcool absolu.............. | 4 |
| » à 80°................ | 5,5 |
| » à 60°................ | 7,5 |
| » à 40°................ | 8 |
| » à 20°................ | 11 |
| Eau pure.................. | 12 |

Les mélanges d'acide sulfurique et d'eau nous ont donné les résultats suivants :

| | Volume de l'émulsion pour $2^{cm^3}$ d'amalgame. |
|---|---|
| | cm³ |
| Eau pure.................. | 12 |
| Eau à 10 pour 100 $SO^4H^2$.... | 6 |
| » 20 » » .... | 5,5 |
| » 30 » » .... | 5 |
| » 40 » » .... | 6,5 |
| » 50 » » .... | 7 |
| » 60 » » .... | 8,5 |
| » 70 » » .... | 8 |
| » 80 » » .... | 9 |
| » 92 » » .... | 11 |

L'examen des émulsions produites par l'amalgame de platine avec l'éther nous a conduit à observer, dans ce cas, l'intervention très nette de l'électricité dans la formation de ces émulsions.

M. Moissan avait obtenu, avec $2^{cm^3}$ d'amalgame à 2 pour 100 de platine et l'éther, une masse butyreuse occupant un volume de $8^{cm^3},5$ à peine diminué de $1^{cm^3}$ après une année. De notre côté avec un amalgame à 0,57 pour 100 nous n'avions pu remarquer qu'une augmentation de la moitié du volume de l'amalgame initial. Enfin, dans une expérience plus récente, un amalgame titrant environ 1 pour 100 ne nous avait plus donné d'accroissement sensible de volume. L'éther employé dans ce dernier cas étant rigoureusement anhydre, nous avions pensé que les divergences observées entre les divers résultats antérieurs étaient attribuables à la présence dans l'éther de traces d'eau ou d'alcool. L'addition à notre éther d'une petite quantité de l'un ou l'autre de ces liquides ne modifia en rien le phénomène. En cherchant un autre facteur expérimental capable d'intervenir ici, nous avons été amené à reconnaître que la formation de l'émulsion dépendait de la façon dont était bouché le tube dans lequel se faisait l'agitation. En bouchant avec le doigt, il ne se produit rien, alors qu'en opérant avec un bouchon de liège bien sec ou mieux avec un bouchon de caoutchouc, l'amalgame s'émulsionne. Si l'agitation est faite vivement, dans une chambre noire, on voit jaillir dans l'intérieur du tube de petites étincelles. Il apparaît nettement ici que la formation de l'émulsion est intimement liée à la production d'électricité et l'on conçoit l'importance des conditions d'isolement réalisées par l'emploi d'un bouchon de caoutchouc.

3° *Influence des amalgames solubles dans le mercure.* — L'amalgame de platine peut être considéré comme insoluble dans le mercure. En exprimant l'amalgame dans une peau de chamois, le mercure qui s'en sépare ne laisse après évaporation qu'un résidu dont le poids est inférieur à $0^{mg},1$ pour une prise d'essai de $25^{g}$. L'amalgame de platine ne peut donc agir par sa solubilité pour changer la

valeur de la tension superficielle du mercure, mais on devait pouvoir modifier quantitativement ou même empêcher complètement la formation des émulsions en mélangeant l'amalgame de platine avec des amalgames solubles dans le mercure. Il suffit, en effet, d'ajouter, à $1^{cm^3}$ d'amalgame de platine à 0,57 pour 100, $0^{cm^3},5$ d'amalgame liquide de zinc pour entraver toute production d'émulsion. Les amalgames de plomb, d'étain et de cadmium se comportent de même.

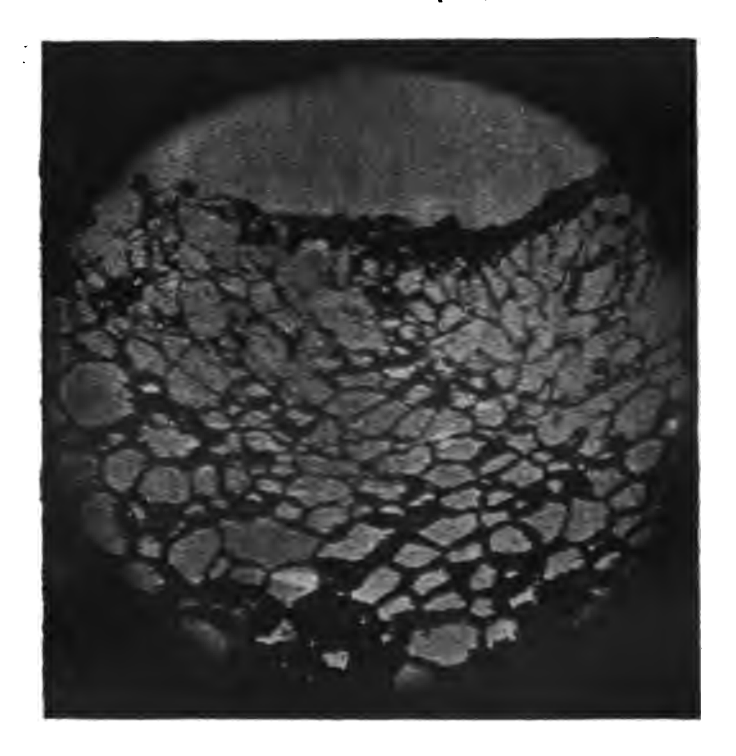
L'amalgame de platine à 1 pour 100, additionné de deux fois son volume d'amalgame de sodium à 0,3 pour 100, donne lieu tout d'abord à une décomposition rapide de l'eau avec un gonflement non permanent. Une nouvelle agitation produit encore un faible dégagement de gaz et l'amalgame reprend son volume primitif. Après quelques instants, tout dégagement gazeux ayant cessé, l'émulsion persistante peut être obtenue. La présence de l'amalgame de sodium empêche donc l'émulsion, et ce n'est qu'après sa complète disparition que l'amalgame de platine reprend ses propriétés.

4° *Influence de l'état de division du platine servant à la préparation de l'amalgame.* — En raison du fait que l'amalgame de platine ne peut intervenir dans ces phénomènes d'émulsion à la façon d'un corps dissous, capable de changer la valeur de la tension superficielle du mercure, il était à prévoir que l'état du platine utilisé pour la préparation de l'amalgame pouvait avoir une influence appréciable, en modifiant la répartition de l'amalgame dans la masse.

L'amalgame qui pour un même volume produit les émulsions les plus volumineuses est celui qui résulte de l'action du mercure sur la mousse de platine préparée à une température aussi basse que possible. Avec une mousse de platine fortement calcinée et par suite moins divisée, le volume de l'émulsion est moindre. L'amalgame

de provenance électrolytique formé de grains cristallins mousse moins abondamment encore. En remplaçant la mousse de platine par de la limaille passée au tamis 80, l'amalgame se comporte comme du mercure pur. Après quelques jours, cet amalgame acquiert cependant la propriété de s'émulsionner, bien qu'à un degré moindre que les précédents. L'apparition de cette propriété est liée à une désagrégation lente des fragments d'amalgame par pénétration du mercure.

5° *Structure de l'émulsion de l'amalgame de platine avec l'eau.* — Nous avons repris, sur les conseils de



M. le professeur Lippmann, l'étude de la structure de l'émulsion, en la produisant au sein d'une solution chaude

de gélatine solidifiable par le refroidissement. A cet effet, l'amalgame de platine à 0,57 pour 100 a été agité pendant 15 secondes avec une solution de gélatine à 5 pour 100 qui donne une émulsion ayant sensiblement le même volume que celle obtenue avec l'eau pure. Pour éviter l'intervention de l'air, les tubes ont toujours été remplis complètement avant l'agitation avec de l'eau privée de gaz. Après la prise en masse, il a été impossible de faire des coupes, en raison de l'entraînement de l'amalgame par la lame du rasoir. En abaissant la température au-dessous du point de solidification du mercure, on peut aisément faire des coupes qui ne se modifient plus à la température ordinaire et peuvent être photographiées. Ces photographies, ainsi que le montre la reproduction ci-contre, ressemblent à celles des coupes de cellules végétales (*voir* la figure).

6° *Essais d'émulsions avec divers amalgames.* — Nous avons essayé d'émulsionner avec l'eau et divers liquides un certain nombre d'amalgames. M. Moissan avait déjà reconnu que les amalgames d'or, d'argent et de cuivre ne donnaient pas ces sortes d'émulsions. Les amalgames qu'il était encore intéressant d'examiner à ce point de vue étaient surtout ceux des métaux de la mine de platine. Tous ces amalgames ont pu être préparés par union directe. Comme l'amalgame de platine, ils sont tous à peu près insolubles dans le mercure. Ils ne nous ont fourni aucune émulsion.

Les amalgames de plomb, d'étain, de zinc, d'antimoine et de bismuth, qui sont relativement solubles dans le mercure, ne nous ont pas davantage donné d'émulsion avec l'eau, l'éther anhydre, la benzine, le chloroforme et l'essence de térébenthine. Seul l'amalgame de cadmium augmente de volume par son agitation avec l'éther anhydre ($2^{cm^3}$ ont donné $5^{cm^3},5$), mais l'émulsion est peu stable, elle se détruit par une nouvelle agitation.

Quelques essais ont été faits, en outre, avec des amalgames décomposant l'eau plus ou moins rapidement, en utilisant des liquides parfaitement anhydres. Tous les résultats ont été négatifs, sauf pour les amalgames de calcium et de lithium, qui, avec la benzine et le tétrachlorure de carbone, produisent des émulsions stables occupant un espace égal à quatre ou cinq fois le volume de l'amalgame primitif ([1]).

L'ensemble de ces faits, dans lesquels aucune action chimique n'a pu être constatée, nous semble établir suffisamment que la facilité avec laquelle l'amalgame de platine produit ces émulsions doit être considérée comme la résultante des phénomènes dus aux tensions superficielles qui s'exercent entre l'eau ou un autre liquide, l'amalgame de platine et le mercure. Dans certains cas, ainsi que le montre l'expérience faite avec l'éther anhydre, il y a lieu de tenir compte des phénomènes d'électrisation intervenant pour changer la tension superficielle du mercure, phénomènes à rapprocher des expériences de Sidot sur l'électrisation par frottement observée dans l'agitation des métaux en présence de sulfure de carbone dans des récipients de verre ([2]).

---

([1]) L'amalgame de lithium agité avec le tétrachlorure de carbone fournit une émulsion volumineuse; mais après quelques minutes une réaction se déclare avec dégagement de chaleur, et il se produit du chlorure de lithium et une matière charbonneuse noire dont nous poursuivons l'étude.

([2]) Sidot, *Comptes rendus*, t. LXXIV, 1872, p. 179.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDES ANHYDRES DES MÉTAUX ALCALINS;

PAR M. E. RENGADE.

---

## INTRODUCTION.

Les combinaisons oxygénées anhydres des différents métaux alcalins n'ont été étudiées jusqu'à ce jour que d'une manière très incomplète. Seuls les oxydes supérieurs de potassium et de sodium ont été l'objet de nombreuses recherches, dont les résultats furent souvent contradictoires, mais parmi lesquelles les travaux de Vernon-Harcourt et de M. Joannis peuvent être considérés comme élucidant définitivement la question. Quant aux protoxydes des mêmes métaux, que Davy croyait avoir pu préparer en faisant réagir l'hydrate sur le métal, Beketoff a montré qu'ils ne pouvaient se former dans ces conditions et n'a pu les obtenir qu'en traitant le sodium par la quantité théorique d'oxygène, ou en fondant dans un creuset d'argent du peroxyde de potassium avec du potassium métallique et de la limaille d'argent. Mentionnons également un sous-oxyde de sodium préparé par M. de Forcrand.

Le cæsium et le rubidium n'avaient été étudiés que par Beketoff, qui avait préparé les protoxydes par les mêmes méthodes que ceux de potassium et de sodium, et par Erdmann et Köthner, qui avaient obtenu le peroxyde de rubidium en brûlant le métal de l'oxygène.

Ces différents travaux sont loin de fixer d'une manière définitive les formules et les propriétés des oxydes alcalins.

Les seules de ces combinaisons dont l'existence est bien démontrée, et qui ont pu être préparées dans un état de pureté suffisante, sont :

Le bioxyde et le trioxyde de sodium, $Na^2O^2$ et $Na^2O^3$.

Les oxydes supérieurs de potassium, $K^2O^2$, $K^2O^3$, $K^2O^4$.

Le peroxyde de rubidium, $Rb^2O^4$ (1).

L'analogie étroite qui se manifeste entre les propriétés des trois métaux cæsium, rubidium et potassium, conduisait à soupçonner pour les deux premiers l'existence de trois oxydes supérieurs correspondant à ceux du potassium. D'autre part l'existence des protoxydes, malgré les intéressantes recherches de Beketoff, ne pouvait être considérée comme définitivement démontrée : La masse amorphe obtenue par cet auteur aurait pu être tout aussi bien un mélange de peroxyde et de métal. Du reste elle contenait toujours une proportion souvent considérable d'argent, soit combiné, soit mélangé, ajouté intentionnellement pour faciliter la réaction ou provenant de l'attaque du creuset. La question se posait toujours de démontrer l'existence de ces protoxydes en tant que combinaisons définies, de les préparer à l'état de pureté et d'étudier leurs propriétés.

C'est dans le but de combler ces nombreuses lacunes que j'ai entrepris le présent travail. J'ai commencé mes recherches sur le cæsium, le moins étudié jusqu'ici des métaux alcalins. Je les ai étendues ensuite au rubidium, au potassium et au sodium, pour toutes les combinaisons de ces métaux qui ne semblaient pas étudiées d'une manière définitive. Je diviserai donc ce travail en quatre parties consacrées à chacun de ces métaux. Mais, afin d'éviter les

---

(1) Erdmann et Köthner écrivent $RbO^2$. Il est plus logique de doubler cette formule afin de la rendre comparable à celle des protoxydes $M^2O$ et des trioxydes $M^2O^3$.

redites, je décrirai une fois pour toutes, dans un chapitre préliminaire, les méthodes que j'ai appliquées et les appareils qui m'ont permis de les réaliser. Enfin, dans une brève récapitulation, je comparerai entre elles les combinaisons correspondantes des métaux alcalins [1].

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de première année de l'Institut de Chimie appliquée, sous l'inspiration de Henri Moissan, directeur de cet enseignement. La mort qui est venue le surprendre en pleine gloire et enlever ce maître à la science me prive de lui témoigner toute ma reconnaissance. Qu'il me soit permis d'adresser à sa mémoire l'hommage de ma profonde gratitude.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici à M. C. Chabrié, chargé de cours à la Faculté des sciences, les sentiments d'affectueux attachement que je lui dois pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés depuis le jour où je suis entré comme simple élève à l'Institut de Chimie appliquée. Qu'il veuille bien accepter l'hommage de mon affectueuse reconnaissance.

Je remercierai également M. Paul Lebeau, chargé de cours à la Faculté des sciences, et M. Marcel Guichard, chef des Travaux de première année à l'Institut de Chimie appliquée, qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux et m'aider à maintes reprises de leurs précieux conseils.

---

[1] Je n'ai pas compris le lithium dans cette étude. Cet élément, en effet, bien que se rapprochant à certains égards des métaux alcalins, présente des analogies incontestablement plus nombreuses avec les alcalino-terreux. Comme eux, il se combine directement à l'azote; il forme un hydrure stable à haute température; enfin son oxydation directe ne donne, en plus du protoxyde, que des traces de peroxydes, comme l'a montré M. de Forcrand, et l'étude thermique de ses combinaisons, faite par le même auteur, fait encore ressortir sa parenté étroite avec le calcium.

## CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

### Méthodes générales et appareils.

La première méthode qui se présente à l'esprit quand on veut étudier les oxydes des métaux alcalins, et qui consiste à faire réagir directement l'oxygène sur le métal, n'est pas sans présenter quelques difficultés dans sa réalisation : en effet, la chaleur dégagée étant très considérable, il arrive, si l'on ne prend pas de précautions spéciales, que le métal s'enflamme, et qu'à la température très élevée qui résulte de cette incandescence les oxydes formés attaquent énergiquement les récipients. Il faut donc tout d'abord s'opposer à une réaction trop vive en diluant l'oxygène avec un gaz inerte ou en le raréfiant. En second lieu, il ne semble guère possible de préparer, par cette méthode, que les oxydes au maximum, la fixation de l'oxygène sur le métal se faisant sans arrêt apparent jusqu'au peroxyde. Aussi les seuls résultats bien nets obtenus par les nombreux expérimentateurs qui ont utilisé ce procédé sont-ils relatifs à ces peroxydes, $Na^2O^2$, $K^2O^4$, $Rb^2O^4$. En remplaçant l'oxygène par le protoxyde d'azote, Holt et Sims ont pu abaisser le degré supérieur d'oxydation et préparer le trioxyde de potassium $K^2O^3$.

M. Joannis a été conduit à une méthode différente au cours de ses belles recherches sur les métaux ammoniums [1] : ces combinaisons sont, en effet, susceptibles de fixer l'oxygène vers — 50°, et dans ces conditions on n'a plus à craindre l'attaque des récipients. En opérant en présence d'un excès d'ammoniac, on obtient, par oxydation de la solution bleue du métal ammonium, un oxyde pré-

(1) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1370; *Ann. Ch. Phys.*, t. VII, 8e série, 1906, p. 5.

cipité, et le moment précis de la décoloration complète de la solution marque nettement une première phase de l'oxydation, correspondant à un oxyde bien défini. Celui-ci est du reste susceptible de fixer, en suspension dans l'ammoniac, une nouvelle quantité d'oxygène, en donnant des oxydes supérieurs dont le dernier terme est également bien défini puisqu'il correspond à la limite d'oxydation, et dont les termes intermédiaires se distinguent par des couleurs particulières. Cette méthode a permis à M. Joannis de préparer les oxydes supérieurs du potassium et du sodium. Je l'ai appliquée au rubidium et au cæsium avec la plus grande facilité. Il est cependant dans ces expériences un point qu'il ne faut pas négliger, c'est la décomposition spontanée des métaux ammoniums, mise en lumière par M. Joannis, avec production d'amidure. Cette réaction secondaire est en général très lente, mais on sait qu'elle peut être considérablement accélérée par la présence d'autres combinaisons, et je montrerai que les oxydes précipités de cæsium et de rubidium sont précisément de ce nombre.

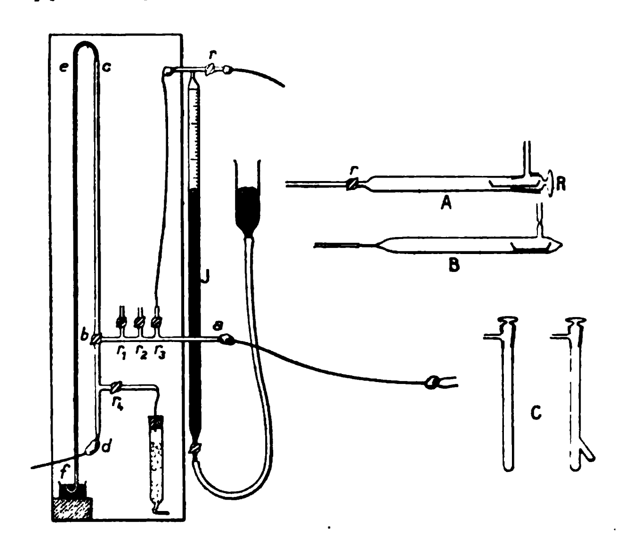
J'ai cherché à remplacer l'ammoniac par les amines primaires. Mais dans ce cas, avec le cæsium, la formation d'amidures substitués, loin d'être évitée, devient très rapide, et m'a permis de préparer et d'étudier ces nouvelles combinaisons. En revanche, elle rend impossible la préparation des oxydes purs. Aussi, pour préparer des quantités un peu considérables de ces corps, suis-je revenu à l'oxydation directe, mais en cherchant à éviter le plus possible l'attaque des récipients, et en éliminant dans ce but la présence de l'humidité durant les manipulations.

Enfin j'ai pu réaliser la préparation des protoxydes alcalins parfaitement purs en les produisant en présence d'un excès de métal, que l'on sublime ensuite dans le vide.

Ces méthodes s'appliquent sans modifications appréciables aux différents métaux alcalins. Aussi les décrirai-je

ici en détail, avec les manipulations qu'elles nécessitent et les appareils qu'elles exigent, de manière à n'avoir à parler dans la suite que des propriétés particulières à chacun des corps étudiés.

L'appareil figuré ci-contre a servi dans toutes les expé-




riences. Il permet de réaliser la manipulation des métaux alcalins à l'abri de l'air et de l'humidité, et de faire réagir sur ces métaux successivement différents gaz dont on pourra mesurer le volume avec une grande exactitude.

Sur une planchette verticale est fixé un tube de verre *abcd*, par l'intermédiaire duquel se font les connexions avec les différents appareils. A l'extrémité *a* est mastiqué un tube flexible en plomb, relié d'autre part au tube-laboratoire. L'extrémité *c* communique avec un tube vertical *ef* reposant sur une petite cuve à mercure et servant de manomètre. En *d* est mastiqué le tube de plomb communiquant à la trompe à mercure. Les robinets $r_1$, $r_2$, $r_3$ servent à introduire différents gaz, par exemple de l'anhydride carbonique, de l'ammoniac, de l'oxygène. Le robinet $r_4$,

relié à un tube rempli de chlorure de calcium, sert à faire le vide au début de l'expérience avec une trompe à eau, ou à laisser, au contraire, rentrer l'air dans l'appareil. En *b* est placé un robinet à trois voies.

La mesure des volumes gazeux s'effectue au moyen de la jauge *J* constituée par un tube vertical gradué (burette volumétrique ordinaire graduée en dixièmes de centimètre cube), dont la partie inférieure est reliée, par un tube de caoutchouc, à une cuvette à mercure que l'on peut élever ou abaisser. Le haut de la burette communique d'une part avec le robinet $r_3$, d'autre part, au moyen du robinet $r$, avec l'appareil producteur de gaz. Le robinet $r_3$ étant fermé et $r$ ouvert, on remplit la jauge de gaz en abaissant la cuvette. Fermant ensuite le robinet $r$, on établit l'égalité des niveaux du mercure et on lit la division $n_1$ qui correspond au volume occupé par le gaz à la pression atmosphérique. En soulevant alors la cuvette et ouvrant $r_3$, une certaine quantité de gaz pénètre dans l'appareil, primitivement vide ou renfermant des gaz à une pression inférieure à la pression atmosphérique. Lorsqu'on juge cette quantité suffisante, on ferme $r_3$ et on lit la nouvelle division $n_2$ à laquelle affleure le mercure de la jauge, après avoir rétabli l'égalité des niveaux. Le volume gazeux introduit est $n_1 - n_2$, à la pression atmosphérique et à la température de la jauge.

Cette température était sensiblement égale à celle de l'air ambiant. On la mesurait au moyen d'un thermomètre suspendu le long de la burette.

Une fois la réaction terminée, on tenait compte du volume du gaz non absorbé en le recueillant au moyen de la trompe à mercure. Dans certaines expériences il se produisait un peu d'ozone qui aurait mis rapidement la trompe hors d'usage. Ces expériences avaient lieu en présence d'ammoniac liquéfié. On interceptait dans ce cas la communication avec la trompe au moyen du robinet à trois voies *b*,

et l'on recueillait le mélange d'ammoniac et d'oxygène ozonisé par l'intermédiaire du tube manométrique *ef*, sur la petite cuve à mercure, dans une éprouvette contenant de l'eau.

Les différents appareils (trompe, appareils producteurs de gaz, etc.) étaient reliés à la planchette au moyen de tubes flexibles en plomb mastiqués sur les tubes de verre au moyen de mastic Golaz. Les tubes laboratoires étaient fixés de même à l'extrémité du tube de plomb, le mastic étant enlevé pour les pesées en le chauffant légèrement et l'essuyant avec un linge chaud.

Quant aux robinets, ils étaient graissés avec un mélange de paraffine et de vaseline. C'est la graisse qui résiste le mieux à l'action de l'ammoniac et surtout des amines. Mais elle dissout une certaine quantité de ces gaz, qui ne disparaissent ensuite que lentement quand on fait le vide. Aussi employait-on en pratique deux appareils identiques à celui qui vient d'être décrit, dont l'un servait uniquement aux expériences à effectuer avec l'ammoniac ou les amines, le second permettant d'éviter la présence de traces résiduelles de ces gaz dans les autres expériences.

Préparation des gaz. — *Anhydride carbonique.* — Le gaz carbonique était produit simplement au moyen de marbre et d'acide chlorhydrique, lavé dans du bicarbonate de soude, puis séché sur du chlorure de calcium et enfin sur du sodium en fils qui absorbait les dernières traces d'humidité. La majeure partie de l'eau était d'ailleurs retenue par le chlorure de calcium, en sorte que la dessiccation par le sodium n'introduisait dans le gaz que des quantités d'hydrogène absolument insignifiantes. Le volume des appareils desséchants était suffisant pour permettre d'employer un courant gazeux rapide et prolongé.

*Ammoniac.* — L'ammoniac était préparé par l'action de la soude sur le chlorure d'ammonium pur, desséché sur de la lessive de soude, sur de la soude caustique et sur

des fils de sodium, enfin condensé une première fois sur du sodium au moyen d'un mélange de neige carbonique et d'acétone, ce qui éliminait les dernières traces d'humidité. Quand on avait ainsi liquéfié une certaine quantité d'ammoniac, on le redistillait dans un récipient en verre d'Iéna, fermé par un robinet à pointeau en bronze, et contenant quelques fragments d'amidure de sodium. Ce tube permettait de conserver une certaine quantité d'ammoniac liquéfié et de l'employer au fur et à mesure des besoins. L'amidure de sodium se décomposant immédiatement au contact de l'eau en soude et ammoniac, toute introduction possible d'humidité dans le récipient était ainsi évitée.

*Oxygène*. — Ce gaz était obtenu très commodément en décomposant par l'eau de l'oxylithe placée dans un petit appareil genre Kipp. La surface extérieure de l'eau était recouverte d'huile de vaseline pour éviter la diffusion de l'azote atmosphérique. L'appareil une fois bien purgé débitait de l'oxygène absolument pur, entièrement absorbable par le pyrogallate et la potasse ([1]). Il était séché sur de la potasse en plaques et sur de l'acide métaphosphorique. Les tubes desséchants avaient une capacité supérieure au volume d'oxygène employé dans chaque expérience; on n'employait donc qu'un gaz ayant séjourné un temps assez considérable au contact des matières déshydratantes. Pour la préparation des protoxydes de potassium et de sodium, on séchait simplement le gaz sur du chlorure de calcium, ce qui rendait l'oxydation du métal moins difficile.

TUBES LABORATOIRES. — Ces tubes ont des formes différentes suivant les expériences que l'on veut réaliser; voici les principaux modèles employés :

Le tube A est destiné à faire réagir l'oxygène sur un métal alcalin. Il est terminé d'un côté par un tube à ro-

---

([1]) Une prise d'essai de $100^{cm^3}$ a laissé un résidu moindre que $0^{cm^3},1$.

binet *r*, que l'on mastiquera à l'extrémité du tube de plomb, de l'autre par un bouchon rodé à robinet R s'ouvrant sur un ajutage latéral. C'est par cet ajutage placé verticalement que l'on introduit la pointe de l'entonnoir effilé servant à filtrer le métal. Celui-ci est recueilli dans une petite nacelle placée dans le bouchon sur une lame d'aluminium qui évite son contact avec la graisse du robinet. Pendant cette opération un courant d'acide carbonique traverse tout l'appareil. Dès que le métal a coulé dans la nacelle, on la fait glisser dans le tube, on donne un demi-tour au bouchon, ce qui ferme l'extrémité correspondante, et l'on fait le vide à la trompe. En fermant ensuite le robinet *r* on peut détacher le tube et le peser. La différence avec la tare effectuée préalablement sur le tube vide d'air donne le poids du métal introduit.

Ce tube est très commode pour la préparation des oxydes supérieurs. Il peut servir également à préparer les protoxydes. Cependant il est préférable d'employer dans ce cas le tube sans robinet figuré en B. On fait couler le métal dans la nacelle (ou directement dans le tube de verre) en introduisant la pointe de l'entonnoir effilé dans l'ajutage latéral H, que l'on ferme ensuite à la lampe à l'endroit rétréci, dans un courant d'acide carbonique.

Le tube C a servi dans toutes les expériences sur les métaux-ammoniums et sur les amidures. On introduit le métal, après avoir enlevé le bouchon, dans l'appareil plein d'acide carbonique. Lorsqu'il s'agit de séparer par des lavages à l'ammoniac un précipité d'une substance soluble, on munit la partie inférieure d'une seconde branche, dans laquelle on décante la solution.

Tous ces tubes étaient pesés vides de gaz. Pour éliminer l'influence des variations de poussée atmosphérique, on employait comme tare un tube compensateur de volume extérieur sensiblement identique.

Manipulation des métaux alcalins. — Les métaux

alcalins étaient conservés sous de l'huile de vaseline. Il fallait donc se préoccuper tout d'abord d'obtenir à chaque expérience un échantillon de métal bien débarrassé d'huile, absolument propre et exempt d'oxyde. La manière la plus pratique d'arriver à ce résultat consiste à laver à l'éther de pétrole, dans un courant de gaz carbonique bien sec, le métal imprégné d'huile, puis à le fondre dans ce gaz et à le faire passer à travers la pointe effilée d'un tube à entonnoir, de façon à réaliser sa filtration comme pour du mercure.

A cet effet on prend un tube de verre d'environ $2^{cm}$ de diamètre et $10^{cm}$ de longueur dont l'extrémité inférieure est étirée en une pointe presque capillaire de $12^{cm}$ à $15^{cm}$. On y introduit le morceau de métal alcalin, que l'on a coupé sous l'huile, et on le ferme par un bouchon à deux trous reliés au moyen de tubes en caoutchouc, d'une part à une trompe à eau, d'autre part à un appareil à anhydride carbonique sec. Enfin on plonge la pointe effilée dans de l'éther de pétrole léger (bouillant entre 40° et 50°), soigneusement desséché sur du sodium.

En faisant le vide avec la trompe, on aspire l'éther de pétrole qui vient baigner le métal et dissout l'huile qui l'imprégnait. On interrompt alors au moyen d'une pince la communication avec la trompe, et l'on fait arriver l'acide carbonique de manière à laisser s'écouler le liquide qui remplissait le tube. En recommençant un certain nombre de fois cette opération, on arrive à avoir un métal absolument débarrassé d'huile et présentant, après évaporation dans un courant de gaz carbonique de l'éther qui le mouillait, une surface bien sèche, mais légèrement oxydée. On chauffe alors la pointe de l'entonnoir dans toute sa longueur et le morceau de métal alcalin de manière à le fondre dans le courant de gaz inerte ; puis on place verticalement l'extrémité de la pointe effilée dans le tube laboratoire, et l'on y fait couler le métal au moyen

d'une légère secousse. L'oxyde reste adhérent au verre et l'on recueille une goutte de métal alcalin d'une propreté presque absolue, et dont l'éclat métallique est à peine terni par un voile d'oxyde presque imperceptible.

Dans certaines expériences, cependant, il est nécessaire d'avoir un métal dont la surface soit rigoureusement propre. Le seul moyen d'arriver à ce résultat est la distillation dans le vide : on prend un tube de verre horizontal, portant en son milieu un étranglement presque capillaire, et dont une extrémité, également effilée, est reliée à la trompe à mercure. L'autre extrémité est ouverte. On introduit dans ce compartiment le métal alcalin, en le fondant, comme il vient d'être dit, dans un courant d'acide carbonique, puis on ferme à la lampe l'extrémité ouverte et l'on fait le vide complet à la trompe. On place alors le tube dans une étuve que l'on porte à une température suffisante pour amener la sublimation lente du métal alcalin, qui vient distiller dans le compartiment antérieur. Il ne reste plus qu'à fermer à la lampe les deux étranglements capillaires pour constituer une ampoule vide d'air et contenant le métal alcalin dans un état de pureté rigoureuse, sous forme de gouttes à surface absolument brillante. Les expériences décrites plus loin établissent en effet que les oxydes alcalins sont beaucoup moins volatils que les métaux correspondants.

---

# PREMIÈRE PARTIE.

## COMPOSÉS DU CÆSIUM.

---

Historique. — Le cæsium, découvert en 1860 dans différentes eaux minérales par Kirschhoff et Bunsen, inaugurant leur méthode d'analyse spectrale, avait été très

peu étudié jusqu'en ces dernières années, du moins en ce qui concerne ses composés binaires et ses sels simples. On s'était surtout attaché à décrire les combinaisons complexes qu'il forme avec les halogènes, chlorobromures, bromoiodures, etc., et les nombreuses combinaisons doubles que donnent ses chlorures, bromures ou iodures, avec les sels correspondants d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. C'est en 1901 que M. Chabrié ([1]), dans un important travail, reprit l'étude des principaux sels, bromure, iodure, sulfite, hyposulfite, fluorure. Puis H. Moissan ([2]) étudiait l'hydrure de cæsium, le cæsium-ammonium, le carbure et l'acétylure de cæsium. Mais les combinaisons oxygénées n'étaient connues que par le Mémoire de Beketoff ([3]) sur le protoxyde, qu'il préparait en faisant réagir sur un poids déterminé de cæsium la quantité théorique d'oxygène et chauffant le mélange dans un creuset d'argent jusqu'au rouge, puis fondant une deuxième fois la masse obtenue avec une certaine quantité de cæsium métallique pour réduire l'oxyde d'argent dû à l'attaque du creuset. Il obtenait finalement une masse qui se dissolvait dans l'eau en abandonnant de l'argent métallique avec des traces d'oxyde d'argent, sans dégager de gaz. La proportion d'oxyde d'argent s'élevait, d'après les chiffres donnés par l'auteur, à près de 2,5 pour 100. Quant à l'argent métallique, il s'y trouvait mélangé en bien plus grande quantité. La matière obtenue par Beketoff était donc loin de correspondre à la composition d'un oxyde pur. Rien même ne prouvait que l'on eût affaire à un composé défini et non à un mélange de métal

([1]) Chabrié, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 678; t. CXXXIII, 1901, p. 295. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVI, 7e série, 1902, p. 212.

([2]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 587, 1177, 1217, 1522.

([3]) Beketoff, *Bull. Ac. Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. III, 1894, p. 541-544.

et de peroxyde. L'auteur croit avoir montré qu'il n'y avait pas de métal en constatant qu'il ne s'échappait pas de vapeur métallique quand on découvrait quelques instants le creuset au rouge. Il est bien évident qu'un métal qui s'oxyde déjà à froid ne peut pas se volatiliser à l'air libre au rouge. En enlevant le couvercle du creuset, l'oxygène de l'air était absorbé par la masse fondue, qu'elle fût ou non homogène, et c'est pour cette raison que dans la première fusion on trouve de l'oxyde d'argent mélangé (ou combiné) au protoxyde de cæsium, bien qu'on n'ait fait réagir originairement sur le métal que la quantité théorique d'oxygène. L'absence de dégagement gazeux lors de la dissolution dans l'eau ne prouve rien non plus relativement à l'existence d'un oxyde défini : un mélange intime de métal et de bioxyde dont la composition correspondrait à la formule d'un protoxyde ne donnerait vraisemblablement pas davantage de gaz, l'oxygène et l'hydrogène naissants en proportions équivalentes devant se combiner immédiatement pour former de l'eau. Du reste on n'a aucune indication sur les propriétés physiques de cet oxyde, pas même sur sa couleur; la seule propriété chimique mentionnée par l'auteur est l'action de l'hydrogène, qui provoque la réduction dès la température ordinaire avec formation d'hydrate et mise en liberté de la moitié du métal ([1]).

J'ai donc repris l'étude complète des oxydes de cæsium. La matière première qui a servi à ces recherches était le chlorure commercial cristallisé. L'examen spectroscopique de ce produit ne permettait pas d'observer d'autres raies que celles indiquées pour le cæsium. Pour plus de sûreté, le chlorure fut transformé en sulfate, puis en hydrate par la baryte, puis en carbonate, et ce dernier sel, déshydraté et fondu, fut traité par l'alcool

([1]) BEKETOFF, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. II, 1894, p. 247.

absolu. Il y était entièrement soluble, et les dernières portions dissoutes ne donnaient au spectroscope, outre les raies du cæsium, que la raie D du sodium, quoique faible. Étant donnée la sensibilité de cette raie, on pouvait conclure que le sodium n'y existait qu'à l'état de traces. Néanmoins, cette dernière portion fut écartée et l'on ne conserva que les précédentes qui ne donnaient pas la raie D.

Les résidus obtenus lors de la préparation ou des manipulations étaient de même transformés en sulfate, puis en carbonate, que l'on faisait cristalliser dans l'alcool absolu. Enfin, le carbonate était transformé en chlorure.

*Préparation du métal.* — Les premières expériences faites en vue de ces recherches ont été effectuées avec du cæsium préparé par la méthode de Erdmann et Mencke ([1]) (réduction de l'hydrate par le magnésium dans un tube de fer horizontal parcouru par un courant d'hydrogène). Cette méthode est d'une exécution pénible : il est bien difficile de pulvériser finement l'hydrate et de le mélanger intimement à la limaille de magnésium, comme le recommandent les auteurs, sans qu'il absorbe l'humidité atmosphérique. Du reste, il est impossible de dessécher complètement l'hydrate de cæsium en le fondant simplement à l'air dans une capsule d'argent, comme la potasse ou la soude. Il reste toujours dans ces conditions, ainsi que l'a montré M. de Forcrand ([2]), une certaine quantité d'eau, et, si l'on chauffe plus fort pour la volatiliser, il se forme des peroxydes. Lorsqu'on chauffe le mélange humide d'hydrate et de magnésium, la réaction devient rapidement tumultueuse, l'hydrogène s'enflamme à l'extrémité de l'appareil, souvent même il se produit de violentes explosions qui projettent au loin les bouchons du tube et

([1]) ERDMANN et MENCKE, *Journ. Am. chem. Soc.*, t. XXI, 1899, p. 259.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 1252.

mettent fin à l'expérience. Même si la réaction marche régulièrement, les rendements sont toujours très faibles.

J'ai essayé d'améliorer le procédé en fondant d'abord l'hydrate de cæsium dans une nacelle de fer, dans un courant d'hydrogène, de manière à bien le dessécher, puis en plaçant cette nacelle, renversée, dans la partie antérieure du tube de fer, bourré dans la suite de sa longueur de ruban de magnésium. En chauffant d'abord le magnésium, puis la nacelle, on fait couler l'hydrate sur le métal chauffé et la réaction marche dès lors régulièrement. Mais les rendements ne sont guère satisfaisants : Une assez grande quantité du métal alcalin se transforme en hydrure qui se dépose à l'extrémité du tube. Il faut terminer l'expérience en portant le tube au rouge blanc au moyen d'une flamme de chalumeau à gaz que l'on promène sur toute sa longueur, de manière à dissocier cet hydrure. Il faut, de plus, frapper le tube à coups de marteau pour faire couler le métal, sali par la magnésie, dans l'huile de vaseline. Il faut enfin filtrer ce métal pour le débarrasser de la magnésie, de l'oxyde de fer et autres impuretés qui sont tombées avec lui dans l'huile et empêchent les différents globules de se réunir. On ne recueille, en définitive, après une manipulation longue et fatigante, qu'une bien faible quantité de métal propre.

On obtient en revanche le cæsium très facilement et avec d'excellents rendements au moyen de la méthode indiquée par M. Hackspill (1), qui consiste à réduire le chlorure de cæsium par le calcium. L'opération s'effectue très facilement dans un tube en verre d'Iéna où l'on fait le vide et que l'on chauffe sur une grille à gaz. Le mélange de chlorure alcalin et de calcium en limaille est placé dans une nacelle en tôle de fer bien décapée, entourée d'un manchon de même métal qui empêche le tube de s'écra-

(1) Hacskpill, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 106.

ser sous la pression atmosphérique. Le calcium avait été chauffé, au préalable, dans le vide, à une température un peu inférieure à son point de sublimation, afin de le débarrasser complètement de la graisse qui l'imprégnait et de sublimer en même temps un peu de zinc contenu dans les échantillons que je possédais et qui se réunissait en un anneau dans la partie non chauffée du tube. Enfin, le cæsium obtenu était redistillé une deuxième fois dans le vide de la trompe à mercure, à la température la plus basse possible, dans un bain de paraffine fondue. Il était recueilli dans une ampoule de verre que l'on scellait dans le vide. Pour l'usage on le fondait sous une couche d'huile de vaseline, où il se conserve longtemps sans altération sensible s'il est bien propre. Lorsqu'il contient une trace d'oxyde ou de métaux étrangers il s'altère beaucoup plus rapidement et se recouvre d'une couche noire.

## CHAPITRE I.

### Oxydation du cæsium-ammonium.

#### I. — Action de l'ammoniac sur le cæsium.

*Amidure de cæsium.*

L'action de l'ammoniac sur le cæsium à basse température a été étudiée par Henri Moissan [1]. Si l'on fait passer sur du cæsium un courant d'ammoniac bien desséché, à la pression atmosphérique, ce gaz est absorbé tant que la température est inférieure à $+40°$, en formant une combinaison de couleur mordorée, de formule $CsAzH^3$, le cæsium-ammonium. Cette combinaison est extrêmement soluble dans l'ammoniac liquéfié qu'elle colore en bleu intense.

---

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1903, p. 1177.

Mais le cæsium-ammonium, soit seul, soit dissous dans un excès d'ammoniac, n'est pas stable indéfiniment. Comme les autres métaux-ammoniums, il se décompose peu à peu en amidure alcalin et hydrogène. Cette décomposition est très lente : un poids d'environ $0^g,30$ de cæsium, dissous dans $1^{cm^3}$ d'ammoniac liquéfié, et conservé en tube scellé à la température du laboratoire, a donné une solution dont la teinte bleue diminuait progressivement, la décoloration complète s'étant produite au bout de trois jours. A plus basse température, la réaction est encore plus lente. Je n'ai pu observer un dégagement appréciable d'hydrogène en maintenant à $-50°$ pendant trois quarts d'heure une solution de cæsium-ammonium. Si donc, dans une expérience de quelques minutes effectuée sur une solution ammoniacale de cæsium à basse température, on constate la production d'amidure, c'est que cette formation a été provoquée par une substance étrangère. Une catalyse de ce genre a été signalée par M. Joannis pour le sodammonium. Ce savant a montré (¹) que le sodammonium, qui ne se décompose à la température ordinaire en hydrogène et amidure qu'avec une extrême lenteur, se décolore très rapidement en présence d'une petite quantité de chlorure de sodium, qui s'unit au métal-ammonium pour donner un chlorure de disodammonium instable se décomposant au fur et à mesure qu'il se forme en hydrogène, amidure et chlorure de sodium régénéré.

On prépare plus facilement l'amidure de cæsium en faisant réagir le métal à chaud sur l'ammoniac (²). La réaction est déjà suffisamment rapide à 120°. Si l'on maintient à cette température un tube à robinet où l'on a enfermé

---

(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, p. 392.

(²) La production d'amidure de cæsium avait déjà été constatée par H. Moissan (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 587) dans l'action de l'ammoniac sur l'hydrure de cæsium.

un peu de cæsium et de l'ammoniac, on constate une absorption rapide de ce gaz, qui disparaît presque complètement au bout de quelques heures et est remplacé par la moitié de son volume d'hydrogène. On termine la réaction en enlevant cet hydrogène et laissant rentrer une deuxième fois de l'ammoniac. On transforme ainsi tout le cæsium en une substance blanche d'aspect cristallisé, qui est l'amidure de cæsium. On s'assure que la transformation est complète en condensant dans le tube une petite quantité d'ammoniac liquide, qui ne doit plus donner de coloration bleue.

Il est facile de mesurer le volume d'hydrogène dégagé dans la réaction, en le recueillant à l'aide de la trompe et absorbant l'excès d'ammoniac par un peu d'eau acidulée. On détermine aussi, par des pesées successives du tube-laboratoire, le poids de métal employé et l'augmentation de poids correspondant à la formation d'amidure. Voici les résultats de deux expériences : 1° $0^g,2330$ de cæsium ont donné $0^g,2615$ d'amidure et un volume d'hydrogène de $19^{cm^3}$ (ramené à 0° et $760^{mm}$); 2° $0^g,2595$ de cæsium ont donné $0^g,2910$ d'amidure. On en déduit : augmentation de poids, pour 100 du métal, 12,20 et 12,11; théorie, 12,02. Hydrogène dégagé par milliatome de métal, $11^{cm^3},1$ au lieu de $11^{cm^3},2$.

Ces chiffres vérifient bien l'équation

$$Cs + AzH^3 = AzH^2Cs + H.$$

*Propriétés de l'amidure de cæsium.* — L'amidure de cæsium ainsi préparé est une matière blanche, cristallisée en petites aiguilles enchevêtrées. Il est extrêmement soluble dans l'ammoniac ; la solution limpide et incolore obtenue laisse déposer par évaporation un résidu blanc qui se présente au microscope sous la forme d'un amas d'aiguilles ou de prismes blancs, demi transparents, groupés en tous sens ou quelquefois réunis en étoiles à 6 branches,

sans action sur la lumière polarisée. Chauffés, ces cristaux fondent vers 260° en un liquide bleuâtre qui se solidifie par refroidissement en une masse blanche.

L'amidure de cæsium est violemment décomposé par l'eau. Si la réaction est faite au contact de l'air, elle produit un bruit strident et il y a incandescence et projection de liquide. En laissant entrer de l'eau bouillie dans le tube à amidure, vide de gaz, on obtient une dissolution immédiate sans dégagement gazeux, et l'alcalinité totale titrée à l'hélianthine est le double de celle qui correspondrait au cæsium mis en œuvre. La décomposition s'effectue donc suivant l'équation :

$$CsAzH^2 + H^2O = CsOH + AzH^3.$$

L'anhydride carbonique bien sec est sans action sur l'amidure de cæsium à la température ordinaire. A chaud, il est rapidement absorbé.

*Action de l'oxygène.* — J'ai étudié en détail l'action de l'oxygène sur l'amidure de cæsium, ce corps pouvant se former pendant l'oxydation du cæsium-ammonium. Exposé à l'air, l'amidure jaunit instantanément en répandant une odeur d'ammoniaque. L'oxygène bien sec produit le même effet. Si on laisse entrer ce gaz dans un tube à amidure, on voit ce dernier jaunir rapidement en s'échauffant beaucoup. L'oxygène est absorbé et de l'ammoniac se dégage. La réaction est encore plus nette avec la solution d'amidure dans l'ammoniac liquéfié. Cette solution absorbe au début très rapidement l'oxygène, en même temps que se produit un précipité adhérent aux parois du tube. Les dernières portions d'oxygène s'absorbent de plus en plus lentement, et pour que la réaction soit complète il faut agiter longtemps le tube dans le mélange réfrigérant, de manière à détacher le précipité des parois du tube. Il reste finalement une solution limpide, incolore ou légèrement colorée en jaune, surnageant un précipité

dense et d'aspect cristallin. Si l'on aspire au moyen de la trompe à eau l'excès d'oxygène et l'ammoniac, et qu'après avoir fait le vide dans le tube on en observe le contenu au microscope, à travers la paroi de verre, on constate que ce contenu n'est pas homogène, mais comprend visiblement deux substances distinctes : des cristaux relativement assez gros, formant des lamelles rectangulaires blanches, presque opaques, et de très petits octaèdres, très nets, très brillants et parfaitement transparents et limpides. A l'aide d'un lavage à l'ammoniac liquéfié, en employant un tube à deux branches, on constate que les premiers cristaux sont insolubles ou très peu solubles, tandis que les seconds sont très solubles dans l'ammoniac, ce qui permet d'effectuer une séparation à peu près complète. Les deux substances se dissolvent très facilement dans l'eau. Les gros cristaux donnent une solution fortement alcaline, tandis que la solution des octaèdres est parfaitement neutre à la phtaléine et présente tous les caractères des azotites : acidulée légèrement par $SO^4H^2$, elle décolore le permanganate et bleuit l'iodure de potassium amidonné. Ces observations permettent de conclure que l'oxydation de l'amidure a donné un mélange d'hydrate et d'azotite, réaction représentée par l'équation :

$$2\,CsAzH^2 + 3\,O = CsOH + CsAzO^2 + AzH^3.$$

J'ai vérifié cette équation en mesurant :

1° L'augmentation de poids du tube à amidure après l'oxydation;

2° Le volume d'oxygène absorbé;

3° L'alcalinité de la solution aqueuse du résidu de l'oxydation, en présence de phtaléine;

4° Le volume de permanganate titré décoloré par cette même solution aqueuse après addition d'acide sulfurique.

En partant d'un poids de $0^g,1910$ de cæsium, soit 1,43 milliatome, on trouve :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---|---|---|
| Augmentation de poids pour 100, rapportée au cæsium | 11,65 | 11,51 |
| Oxygène absorbé par milliatome de cæsium. | $17,4^{cm^3}$ | $16,8^{cm^3}$ |
| Alcalinité totale en soude $\frac{N}{10}$ | 5,4 | 5,0 |
| Azotites $\left(\text{en oxygène actif } \frac{N}{10}\right)$ | 4,8 | 5,0 |

Les chiffres trouvés sont très voisins du résultat théorique, sans cependant le vérifier complètement. L'équation admise ne représente donc que la réaction principale. On constate en effet, au moyen de la brucine et de l'acide sulfurique, qu'il se forme un peu d'azotate, l'oxydation, suivant un phénomène très général, allant en partie un peu plus loin que la réaction principale. Cette formation d'azotate explique que l'on trouve une absorption d'oxygène un peu trop forte et un titrage d'azotite un peu faible.

J'ai préparé directement de l'azotite de cæsium par double décomposition entre le sulfate de cæsium et l'azotite de baryte. Le sel obtenu, desséché dans le vide, puis traité par l'ammoniac liquéfié, s'y dissout abondamment et se dépose sur les parois du tube, par évaporation de l'ammoniac, en petits octaèdres microscopiques rappelant absolument comme forme, dimension et aspect les cristaux obtenus par oxydation de l'amidure.

En étudiant cette oxydation, j'ai du reste constaté un autre phénomène inattendu. Si l'on veut recueillir à l'aide de la trompe à mercure l'oxygène restant dans l'appareil après l'opération, on constate que la chute s'encrasse rapidement et se bouche bientôt. L'expérience, recommencée à plusieurs reprises, conduit toujours au même résultat. Il est probable que l'oxydation s'accompagne de la formation d'une petite quantité d'ozone. La formation de ce corps en présence d'ammoniac n'a d'ailleurs rien de contradictoire. On sait que l'ozone bien sec ne réagit pas

sur l'ammoniac ([1]), tandis qu'il attaque énergiquement le mercure ([2]). J'ai essayé de vérifier la présence d'ozone en recueillant le mélange d'oxygène et d'ammoniac à travers le tube manométrique *ef* sur la cuve à mercure, sous une éprouvette remplie d'eau. Au contact de la solution ammoniacale, l'ozone devrait donner de l'azotite d'ammonium; mais je n'ai pu déceler nettement ce corps. Il est vrai qu'une partie au moins de l'ozone devait être détruite en barbotant à travers le mercure. En tous cas, l'attaque du mercure de la trompe accompagne toujours l'oxydation de l'amidure, et elle ne se produit jamais en l'absence d'amidure.

En résumé, la solution de cæsium ammonium dans un excès d'ammoniac ne subit pas de décomposition appréciable à — 50° dans une expérience de courte durée. A la température ordinaire, cette solution se décompose complètement en quelques jours, avec mise en liberté d'hydrogène et formation d'*amidure de cæsium*. Ce composé se prépare facilement en faisant réagir l'ammoniac gazeux sur le cæsium à une température de 120° environ. Il est très soluble dans l'ammoniac, et cette solution absorbe facilement l'oxygène pour donner un mélange d'hydrate et d'azotite de cæsium, avec une petite quantité d'azotate.

## II. — Action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium.

Comme le cæsium métallique, le cæsium-ammonium est très oxydable. On sait qu'il s'enflamme immédiatement au contact de l'air ([3]). J'ai étudié l'action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium dissous dans un excès d'ammoniac, et maintenu à une température de — 50°

---

([1]) Ilosvay von Nagy-Ilosva, *Ber. D. chem. G.*, t. XXVII, 1894, p. 3500.

([2]) Volta, *Gazz. Chim. ital.*, t. IX, 1879, p. 521.

([3]) Moissan, *loc. cit.*

à — 70° dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Dans ces conditions l'oxygène est rapidement absorbé, surtout si l'on a soin d'agiter l'appareil pour renouveler les contacts. Il se produit un précipité blanc assez volumineux, et adhérant facilement aux parois du tube. En même temps la coloration bleue de la solution diminue d'intensité, et disparaît brusquement lorsque tout le métal est oxydé. Le précipité blanc formé, en suspension dans l'ammoniac, continue à absorber l'oxygène en devenant rougeâtre, puis brun chocolat. Cette coloration s'atténue à son tour peu à peu en virant au jaune, et devient finalement jaune serin. L'oxydation est alors terminée.

Ces variations de coloration marquent visiblement trois étapes successives d'oxydation correspondant, la première à la disparition du métal-ammonium, la deuxième à la coloration brune du précipité, la troisième à la coloration jaune serin qui coïncide avec la fin de l'absorption de l'oxygène.

Il semble donc indiqué, pour avoir à l'état de pureté le premier oxyde, de n'introduire l'oxygène dans l'appareil que lentement, de manière à éviter un excès de ce gaz entraînant la formation d'un peu d'oxyde brun.

*Oxydation lente.* — Dès que la couleur bleue du métal-ammonium a disparu, on aspire, à l'aide de la trompe à mercure, la petite quantité d'oxygène restant; puis, quand le gaz recueilli est complètement absorbable par l'eau, on fait le vide avec la trompe à eau, de manière à volatiliser rapidement l'excès d'ammoniac. On termine l'expérience par un vide complet dans le tube au moyen de la trompe à mercure.

En opérant ainsi on obtient un résidu blanchâtre, dont l'examen microscopique révèle le manque d'homogénéité. On aperçoit nettement, à côté d'une poudre opaque d'apparence amorphe, des cristaux transparents relativement

très volumineux. L'augmentation de poids du tube, rapportée au poids primitif du métal, est sensiblement constante. Elle a été trouvée, dans deux expériences, égale à 12,63 et 12,27 pour 100. Ces chiffres pourraient faire penser à un bioxyde $Cs^2O^2$ pour lequel l'augmentation de poids théorique serait de 12,03 pour 100. Mais la mesure de l'oxygène absorbé conduit à des nombres beaucoup trop faibles, et d'autant plus que l'oxydation a été conduite plus lentement. On a trouvé, par exemple, dans les deux expériences précitées, par milliatome de cæsium, $8^{cm^3}$,86 et $10^{cm^3}$,26, au lieu de $11^{cm^3}$,2. Comme d'ailleurs les gaz recueillis à la trompe ne contiennent que de l'oxygène et de l'ammoniac en excès, il faut bien conclure qu'il y a eu, en même temps qu'oxydation, fixation des éléments de l'ammoniac.

Enfin, en chauffant légèrement un point du tube contenant le précipité, on voit tout d'un coup se produire une légère explosion (insuffisante pour briser le tube), avec formation d'un miroir métallique de cæsium volatilisé, en même temps qu'il se dégage quelques centimètres cubes d'un gaz qui, recueilli au moyen de la trompe, est reconnu être de l'azote pur. Il reste au fond du tube une matière jaunâtre éclaboussée. Le même phénomène se passe quand on laisse entrer un peu d'air ou d'oxygène sec dans le tube [1].

L'explication de ces phénomènes est très simple : le premier effet de l'oxygène sur le cæsium-ammonium est bien de donner le bioxyde $Cs^2O^2$. Mais ce bioxyde, une fois formé, réagit sur le métal-ammonium en excès pour donner un mélange équimoléculaire d'amidure et d'hy-

[1] Dans des expériences préliminaires, craignant que les propriétés de l'oxyde de cæsium que je préparais ne fussent dues à une impureté de l'oxygène employé, j'ai effectué l'oxydation au moyen d'air atmosphérique purifié par la potasse. Le résultat a été, bien entendu, le même.

drate ([1]) suivant l'équation :

$$Cs^2O^2 + 2CsAzH^3 = 2CsOH + 2CsAzH^2.$$

De sorte qu'en oxydant lentement ce métal-ammonium, on obtient un mélange de bioxyde, d'hydrate et d'amidure de cæsium, et l'augmentation de poids observée est sensiblement la même que pour du bioxyde pur, puisqu'elle correspond, en définitive, à la fixation de $AzH^3 = 17$ à la place de $O = 16$.

Quand on chauffe ce mélange, l'amidure et le bioxyde réagissent l'un sur l'autre en produisant l'explosion observée, avec mise en liberté d'azote et volatilisation de cæsium :

$$CsAzH^2 + Cs^2O^2 = 2CsOH + Cs + Az.$$

L'action seule de l'oxygène, qui en oxydant l'amidure dégage, comme je l'ai montré précédemment, une grande quantité de chaleur, produit la même explosion.

Si même on conduit très lentement l'oxydation du métal-ammonium, on obtient une matière qui ne détone plus par la chaleur, et ne contient qu'un mélange d'amidure et d'hydrate.

Pour constater directement cette formation d'amidure, il suffit de laver à l'ammoniac liquéfié, dans un tube à deux branches, le précipité résultant de cette oxydation lente. Le liquide de lavage abandonne, après évaporation, des cristaux transparents présentant toutes les propriétés de l'amidure de cæsium ([2]).

---

([1]) Cette réaction pourrait être envisagée comme résultant de la décomposition spontanée, en présence de bioxyde, du cæsium-ammonium avec production d'amidure et d'hydrogène naissant qui réduirait d'autre part le bioxyde en hydrate CsOH.

([2]) On pourrait aussi supposer qu'au lieu d'un mélange équimoléculaire d'amidure et d'hydrate de cæsium, il se produit, dans l'oxydation lente du cæsium-ammonium, le composé $AzH^2Cs^2(OH)$, analogue au composé correspondant de sodium dont M. Joannis (*loc. cit.*) a observé la formation en oxydant le sodammonium. En tous cas, si un pareil corps se produit avec le cæsium, il est dissocié par l'ammoniac, puisqu'un lavage avec ce liquide entraîne de l'amidure de cæsium.

*Bioxyde de cæsium.* — Dès lors, pour éviter cette réaction secondaire, il faudra opérer le plus rapidement possible l'oxydation du cæsium-ammonium. On y arrive en agitant énergiquement la solution métallique au contact d'un assez grand excès d'oxygène, que l'on enlève à la trompe aussitôt la décoloration obtenue. Il est utile, pour la réussite de l'expérience, de prendre un volume d'ammoniac liquéfié assez considérable, de manière à ne pas être gêné par le volume du précipité. Sans cette précaution, on obtient vers la fin de l'opération une masse pâteuse qui se colle au verre en retenant une certaine quantité de métal-ammonium, dont la décoloration se trouve ainsi retardée. En opérant au contraire avec une solution étendue, la décoloration se produit rapidement et uniformément dans toute la masse, et la mesure de l'oxygène absorbé, aussi bien que l'augmentation de poids, vérifient d'une manière très satisfaisante la formule $Cs^2O^2$.

Il est intéressant de doser également, dans l'oxyde obtenu, l'oxygène actif, c'est-à-dire dégagé au contact de l'eau et du noir de platine. On y arrive très simplement en introduisant un peu de noir dans la tubulure latérale du tube à expériences, que l'on plonge dans l'eau distillée; en ouvrant ensuite le robinet, l'eau se précipite dans le tube, entraînant le platine pulvérulent, et l'oxygène se dégage. On mesure son volume dans le tube même au moyen d'un jaugeage à l'eau distillée, ce qui permet d'analyser ensuite le liquide et de vérifier, à l'aide du réactif de Nessler, qu'il ne contient que des quantités insignifiantes d'ammoniaque, et par suite que l'oxyde analysé ne contenait que des traces d'amidure. Il est cependant impossible de conduire l'opération assez rapidement pour empêcher complètement cette réaction secondaire.

Voici les résultats d'une expérience :

Poids de cæsium mis en œuvre, $0^g,2900$;

Durée de l'oxydation, 3 minutes;

Augmentation de poids, 12,24 pour 100 (théorie 12,03);

Oxygène absorbé par milliatome de cæsium, $11^{cm^3}1$, (théorie $11^{cm^3},2$);

Oxygène actif par milliatome de cæsium, 5,46 (théorie, 5,60).

(Traces d'ammoniaque et d'acide azoteux.)

Le bioxyde de cæsium ainsi préparé est une poudre d'un blanc légèrement rosé, d'aspect soyeux, se révélant à l'examen microscopique comme formé de très petites aiguilles enchevêtrées. Il fond sous l'action de la chaleur en un liquide jaunâtre, et redevient blanc après solidification.

*Trioxyde de cæsium.* — Si, après avoir oxydé rapidement le cæsium-ammonium jusqu'à décoloration, on continue l'action de l'oxygène, celui-ci est absorbé, quoique plus lentement, et le précipité en suspension dans l'ammoniac brunit peu à peu, en même temps qu'il devient moins volumineux. Après quelques minutes d'agitation, on arrive à une teinte chocolat foncé; en arrêtant à ce moment l'oxydation, et chassant l'excès d'ammoniac, on obtient un précipité brun, dont la composition répond très sensiblement à la formule $Cs^2O^3$. Il est d'ailleurs difficile d'apprécier exactement le maximum de coloration, et d'obtenir un produit exempt de bioxyde ou de peroxyde. L'existence d'un oxyde intermédiaire est cependant bien démontrée par sa coloration, très différente de celle des deux autres.

Le produit, analysé comme précédemment, a donné : augmentation de poids 18,1 au lieu de 18,04; oxygène absorbé par milliatome de métal $16^{cm^3},2$ au lieu de $16^{cm^3},8$; oxygène actif $10^{cm^3},4$ au lieu de $11^{cm^3},12$. On trouve des traces d'azotite et d'azotate, décelées par l'empois d'amidon ioduré et par la brucine. Elles proviennent de l'oxydation ultérieure de la petite quantité d'amidure formée, comme il a été dit tout à l'heure, pendant la décoloration du métal-ammonium. Si l'on conduit

lentement cette première partie de l'oxydation, on trouve un trioxyde très impur, contenant une forte proportion de nitrite et de nitrate.

Le trioxyde de cæsium est un précipité d'un brun chocolat foncé quand il est mouillé par l'ammoniac, d'un brun clair à sec. Dans quelques préparations, l'examen microscopique montre de petits losanges très nets. Chauffé, il noircit, puis fond en un liquide noir; exposé à l'air, il blanchit rapidement.

*Peroxyde de cæsium.* — Si l'on continue à agiter au contact d'oxygène le trioxyde en suspension dans l'ammoniac liquéfié, son volume continue à diminuer et sa teinte brune disparaît peu à peu pour faire place à une coloration jaune, qui devient d'un beau jaune serin quand l'absorption est terminée, ce qui exige une agitation prolongée. La composition du nouveau produit répond à la formule d'un tétroxyde $Cs^2O^4$ : augmentation de poids 23,93 au lieu de 24,06; oxygène absorbé $22^{cm^3},26$ par milliatome de cæsium, au lieu de $22^{cm^3},4$; oxygène actif $15^{cm^3},6$ au lieu de $16^{cm^3},8$. Il y a toujours une petite quantité d'azotite et d'azotate.

*En résumé,* on voit que l'oxydation du cæsium-ammonium permet de démontrer l'existence de trois oxydes $Cs^2O^2$, $Cs^2O^3$, $Cs^2O^4$ et de les préparer sensiblement purs. Il est toutefois impossible d'éviter la présence, par suite de réactions secondaires, d'hydrate et d'amidure, ou de leurs produits d'oxydation, azotite et azotate, à l'état de traces il est vrai si l'oxydation a été rapide, et permettant des dosages suffisamment exacts, mais décelables cependant par les réactifs très sensibles dont on dispose. En sorte que l'oxydation du cæsium-ammonium doit être considérée non point tant comme une méthode de préparation que comme une méthode de recherche, permettant d'établir nettement l'existence de ces trois oxydes.

On pourrait, il est vrai, se débarrasser de l'amidure par

des lavages à l'ammoniac liquéfié. Mais il resterait toujours l'hydrate, dont la formation est corrélative de celle de l'amidure, et qui est insoluble ou au moins très peu soluble dans l'ammoniac. Aussi est-il préférable, l'existence de ces oxydes supérieurs étant démontrée par les expériences précédentes, de les préparer directement par action sur le métal de la quantité théorique d'oxygène. Cette étude, ainsi que celle du protoxyde, sera faite dans le Chapitre suivant.

## CHAPITRE II.

### Oxydation directe du cæsium.

#### I. — Action de l'oxygène sur le cæsium.

On sait que le cæsium métallique s'enflamme immédiatement au contact de l'air. On peut se demander si cette oxydation immédiate n'est pas facilitée par la présence de l'humidité atmosphérique, et si elle se produirait encore dans de l'oxygène bien desséché. Les expériences de Beketoff (1) tendaient à démontrer que le cæsium ne s'enflamme plus dans l'oxygène simplement desséché sur de l'acide sulfurique.

*Action de l'oxygène rigoureusement sec.* — Si l'on introduit dans une nacelle d'aluminium, dans un courant de gaz carbonique, un échantillon de cæsium filtré à travers un entonnoir effilé comme il a été dit plus haut, et que l'on remplace le gaz carbonique par de l'oxygène bien sec, on constate que l'inflammation du métal ne se produit pas toujours immédiatement. Parfois même on peut conserver le globule de cæsium dans l'oxygène sous la pression de quelques centimètres de mercure, sans qu'il se produise de réaction. Dans l'air, au contraire, l'inflammation se

(1) Beketoff, *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. III, 1894, p. 541.

produit toujours. Il est donc hors de doute que la présence de l'humidité favorise l'oxydation du cæsium. Il est non moins évident que, si l'inflammation du métal dans l'oxygène sec ne se produit pas toujours, c'est que, malgré les précautions employées pour introduire le métal, sa surface s'est recouverte d'une très légère couche d'oxyde, parfois suffisante pour empêcher l'action de l'oxygène. On se trouve donc en présence de deux conditions opposées : d'une part le cæsium est d'autant moins facilement attaqué par l'oxygène que celui-ci est plus sec. D'autre part son oxydation est d'autant plus facile que sa surface est plus propre. J'ai donc été conduit à rechercher un procédé permettant d'obtenir du cæsium rigoureusement propre. Ce procédé consiste à sublimer le métal dans le vide cathodique, en le recueillant dans des ampoules en verre scellées (*voir* plus haut, p. 359). Si l'on enferme une pareille ampoule dans un tube rempli d'oxygène bien sec, et qu'on en brise la pointe en secouant le tube, on observe dans tous les cas une inflammation immédiate. Mais il suffit de rappeler les expériences de Brereton Baker (1) sur l'inflammabilité du mélange d'oxygène et d'hydrogène, et celles de Henri Moissan (2) sur l'action de l'anhydride carbonique sur les hydrures alcalins. Ces dernières donnent même une mesure de l'humidité critique à partir de laquelle se produit la réaction, et qui correspond à la tension de la vapeur d'eau à — 85°. On voit combien est faible cette trace d'eau, et de quelles précautions il est nécessaire de s'entourer si l'on veut réaliser la dessiccation absolue du gaz.

J'ai enfermé l'ampoule à cæsium dans un tube de verre que l'on scelle après l'avoir rempli d'oxygène déjà à peu près sec. Le tube contenait à sa partie inférieure des ma-

---

(1) Brereton Baker, *J. chem. Soc.*, t. LXXXI, 1902, p. 400.

(2) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 723.

tières desséchantes (acide métaphosphorique ou anhydride phosphorique), séparées de l'ampoule par un léger étranglement. Après plusieurs semaines ou plusieurs mois de contact, on donne à l'appareil une brusque secousse, de manière à rompre la pointe de l'ampoule. Dans tous les cas l'inflammation du métal se produit immédiatement, avec un dégagement de chaleur suffisant pour briser l'ampoule en morceaux.

D'autres expériences ont été effectuées en employant de l'oxygène sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique. L'attaque se produit toujours immédiatement, même pour des pressions d'oxygène de l'ordre du millimètre de mercure. Elle est encore très nette avec un gaz à la pression de $0^{mm},25$ mesurée à la jauge de Mac Leod, et après un contact de 3 mois avec l'anhydride phosphorique. Le cæsium pourrait donc servir à absorber intégralement des traces d'oxygène à température ordinaire.

*Influence de la température.* — Cependant cette affinité puissante diminue très vite quand on abaisse la température. A — 80°, avec de l'oxygène à la pression atmosphérique, l'attaque devient presque insensible, et il faut attendre plusieurs minutes pour voir la surface du métal présenter des signes d'oxydation.

*Oxydation progressive du cæsium.* — Le résultat de cette oxydation directe du cæsium dépend de la manière dont on conduit la réaction. Si l'on donne brusquement accès à un volume d'oxygène assez grand par rapport à la masse du métal, celui-ci s'enflamme. Une partie de l'oxyde est volatilisée en donnant un sublimé jaune. Il reste après refroidissement une masse brune ou jaune, qui au contact de l'eau dégage de l'oxygène. Il se forme donc un peroxyde. Mais, en même temps, à cause de la température élevée due à la réaction, la substance en contact avec le cæsium, verre ou métal, est attaquée profondément.

Si, au contraire, on ne laisse entrer l'oxygène dans l'appareil que très lentement, de manière à maintenir sa pression inférieure à $1^{cm}$ ou $2^{cm}$ de mercure, on observe les phénomènes suivants : d'abord le métal fond, puis sa couleur, d'un blanc légèrement jaunâtre, passe au bronze, puis, sans perdre son éclat métallique, au rouge mordoré rappelant la teinte des métaux-ammoniums. La température s'élève en même temps peu à peu. Bientôt on aperçoit sur le métal, du côté où arrive l'oxygène, une sorte de voile qui se dissout un peu plus loin dans la masse. Ce voile augmente graduellement d'étendue et d'épaisseur, et finit par couvrir entièrement la surface, qui devient noire et opaque. L'absorption d'oxygène s'arrête à ce moment. Mais il ne s'agit pas là d'un premier stade d'oxydation correspondant à un oxyde défini : la solidification de la masse et l'arrêt de l'oxydation qui en résulte se produisent d'autant plus tôt que la température est moins élevée, c'est-à-dire que l'on a conduit plus lentement l'oxydation. En chauffant au contraire la masse solidifiée, elle fond en un liquide homogène brun foncé, qui continue d'absorber l'oxygène en même temps que son point de fusion continue à s'élever.

Si, après avoir fait réagir sur le cæsium une quantité très faible d'oxygène, on arrête l'arrivée de ce gaz, le liquide rougeâtre obtenu ne se solidifie plus à la température ordinaire, mais seulement dans un mélange réfrigérant suffisamment énergique. Avec un peu plus d'oxygène, le point de solidification remonte, et de plus en plus pour une oxydation plus considérable, au moins au début. La couleur de la masse solidifiée, à la température ordinaire, est d'abord rougeâtre, à aspect métallique, puis noirâtre à reflets bleutés; puis elle redevient rouge, mais sans éclat métallique. Pour une dose plus forte d'oxygène, on observe successivement les colorations blanche, brune, noire, brune et enfin jaune, correspondant au maximum d'oxydation.

Ces différences de coloration montrent indubitablement l'existence de plusieurs degrés d'oxydation successifs. Mais pour aucun d'eux on n'aperçoit de phénomène net marquant l'instant précis où l'on obtient une combinaison définie. L'oxydation, comme on l'a vu, s'arrête dès qu'on laisse la masse se refroidir et reprend dès qu'on chauffe, et la température d'attaque s'élève d'une manière continue jusqu'au peroxyde final.

Cependant une légère modification du mode opératoire permet de préparer également le composé le moins oxygéné : on sait, en effet, que les métaux alcalins se volatilisent très facilement dans le vide. Les expériences de Krafft et Bergfeld (¹) indiquent pour le potassium et le sodium des températures voisines de 100°. Pour le cæsium, la volatilisation doit être encore plus facile. Si donc, après avoir oxydé imparfaitement le métal, on le chauffe graduellement dans le vide, tout le cæsium va se sublimer, laissant un oxyde moins volatil qui, produit dans ces conditions, doit être l'oxyde au minimum.

D'ailleurs, l'étude de l'oxydation du cæsium-ammonium nous a montré l'existence de deux autres oxydes, $Cs^2O^2$ et $Cs^2O^3$. Il est dès lors légitime de les préparer directement au moyen de la quantité théorique d'oxygène. C'est ainsi que j'ai été conduit à préparer par oxydation directe du cæsium les quatre oxydes $Cs^2O$, $Cs^2O^2$, $Cs^2O^3$, $Cs^2O^4$.

## II. — Protoxyde de cæsium.

*Préparation.* — Le protoxyde de cæsium se prépare très facilement à l'aide de l'appareil décrit dans la première Partie de ce Mémoire (p. 356). Le métal est contenu dans une nacelle d'argent. On peut aussi effectuer l'oxydation directement dans le verre; mais les cristaux

(¹) Krafft et Bergfeld, *Ber. d. chem. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 254.

obtenus sont moins beaux, le métal à demi oxydé grimpant sur le verre dès qu'on commence à le volatiliser.

Le métal étant introduit dans la nacelle et l'ajutage latéral étant scellé, on fait le vide dans le tube, puis on laisse entrer l'oxygène très lentement, afin d'éviter une trop forte élévation de température qui provoquerait la volatilisation d'une poussière jaune de peroxyde et l'attaque de la nacelle.

On règle l'ouverture du robinet de manière à maintenir la pression de l'appareil à $1^{cm}$ ou $2^{cm}$ de mercure. Le gaz est absorbé d'une manière continue à mesure qu'il pénètre dans le tube-laboratoire. On arrête son introduction dès que la surface du bain liquide s'est recouverte d'une croûte noirâtre. On fait alors un bon vide au moyen de la trompe à mercure, puis on scelle la partie effilée du tube qui communiquait avec la trompe.

La distillation du métal doit être effectuée en portant le tube à une température aussi régulière et constante que possible. J'ai obtenu les meilleurs résultats à l'aide de blocs de fonte d'une seule pièce, chauffés simplement sur un fourneau de Wiesnegg, et traversés horizontalement par un certain nombre de trous cylindriques dans lesquels on loge l'extrémité des tubes contenant la nacelle. En quelques heures à 180°-200° la distillation est terminée, et il ne reste plus dans la nacelle, après refroidissement, que des cristaux d'un beau rouge de protoxyde, le cæsium sublimé s'étant réuni en un anneau brillant dans la partie non chauffée du tube.

*Action des vapeurs de cæsium.* — Si, maintenant, on abandonne cet oxyde dans le tube où s'est faite la préparation, pendant quelque temps à la température du laboratoire, on ne tarde pas à voir les cristaux commencer à perdre leur belle couleur rouge, puis devenir brunâtres, puis de plus en plus noirs. Le noircissement est beaucoup plus rapide et plus intense vers l'extrémité de la nacelle

qui est la plus rapprochée de l'anneau de cæsium sublimé. Il suffit de reporter la nacelle à 150° pendant quelques instants, ou seulement à 65° pendant quelques jours, pour que l'oxyde reprenne sa couleur rouge, qu'il conserve indéfiniment si on l'enferme dans un tube scellé ne contenant pas de cæsium.

Cette expérience prouve donc que le cæsium a une tension de vapeur sensible à la température ordinaire, et que cette vapeur est absorbée énergiquement par le protoxyde.

*Analyse.* — L'analyse du protoxyde de cæsium a été faite en le laissant s'hydrater quelque temps dans une atmosphère humide, puis le dissolvant dans l'eau, ajoutant de l'acide chlorhydrique et pesant le chlorure de cæsium après évaporation à sec dans une capsule de platine, que l'on maintient à l'étuve à 180° jusqu'à poids constant. Il ne faut pas chauffer la capsule au rouge sombre, même quelques instants, car on aurait des pertes par volatilisation.

L'oxygène a été également dosé en mesurant, au moyen de la jauge, le volume de gaz employé pour l'oxydation. La pesée de l'oxyde s'effectuait en l'introduisant avec sa nacelle dans un tube plein d'air bien desséché. La nacelle avait été tarée avant l'expérience. On s'assurait après dissolution de l'oxyde que son poids n'avait pas varié. Du reste, la solution obtenue était absolument limpide et incolore; il ne se produisait donc pas la plus légère attaque de l'argent.

1° Un poids de $0^g,5240$ de $Cs^2O$ a été obtenu au moyen de $18^{cm^3},1$ d'oxygène à 19°, $758^{mm}$, et a donné $0^g,4955$ de CsCl.

2° Un poids d'oxyde de $0^g,2110$ a été obtenu avec $8^{cm^3},8$ à 140° et $758^{mm}$.

Ce qui donne : oxygène pour 100, 5,76 et 5,64; cæsium, 93,90. La formule $Cs^2O$ exige : oxygène, 5,68 et cæsium, 94,32.

*Propriétés physiques.* — Le protoxyde de cæsium ainsi préparé se présente en aiguilles enchevêtrées, flexibles et molles, d'un beau rouge orangé, devenant rapidement plus foncé si on les chauffe. Il est rouge pourpre à 100°, à 250° d'un pourpre foncé presque noir, et redevient rouge orangé par refroidissement. Dans l'oxygène liquide à — 180°, il est jaune pâle.

Cette couleur rouge paraît au premier abord singulière. Cependant, comme elle se montre parfaitement constante avec divers échantillons provenant même de préparations de cæsium différentes, on ne peut guère songer à une impureté accidentelle. En particulier le soufre, dont la présence possible m'avait été signalée, n'a pu être décelé soit par voie humide, soit en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène du cæsium préalablement peroxydé à l'air. Du reste je montrerai dans la suite que les protoxydes de rubidium et de potassium sont également colorés, surtout à chaud, quoique d'une manière moins intense.

La densité du protoxyde de cæsium a été prise dans du toluène bien sec. Afin d'éviter le plus possible l'action de l'air humide pendant les manipulations, on n'a pas détaché l'oxyde de la nacelle : le tout a été introduit dans un picnomètre de forme appropriée, et l'on a tenu compte du liquide déplacé par la nacelle en prenant séparément la densité de celle-ci. On a ainsi trouvé, par rapport à l'eau à 0° :

$$D_0^0 = 4,36.$$

*Action de la chaleur.* — Le protoxyde de cæsium est légèrement volatil dans le vide dès la température de 250°. Entre 350° et 400°, il paraît fondre, mais en même temps se produit une abondante sublimation de cæsium métallique, et la nacelle est fortement attaquée. Le protoxyde se dédouble donc à cette température en métal et oxyde supérieur. En remplaçant l'argent par l'aluminium, l'at-

taque se produit dès 200°, et il est impossible de préparer dans ce métal du protoxyde pur.

Le platine ne donne pas de résultats meilleurs que l'argent.

Craignant que cette décomposition ne provînt de la présence d'un peu d'humidité, introduite au moment où le métal était fondu dans la nacelle, j'ai effectué la préparation du protoxyde dans un appareil entièrement en verre, disposé de manière à distiller d'abord le cæsium métallique dans le vide cathodique, puis à le faire couler, toujours en maintenant le vide, dans la nacelle de platine. On produit ensuite comme d'habitude l'oxydation et la distillation de l'excès de métal. Dans ces conditions on observe toujours à 400° la décomposition du protoxyde et l'attaque de la nacelle.

*Propriétés chimiques.* — Les échantillons de protoxyde qui m'ont servi à étudier ces propriétés étaient conservés dans les tubes vides d'air où ils avaient été préparés. Quelques heures avant les expériences, on rechauffait les nacelles à 180° pour sublimer la petite quantité de métal qui avait été absorbée, puis, après refroidissement, on cassait la pointe effilée du tube pour laisser entrer de l'air séché sur la potasse. La nacelle était alors retirée rapidement et introduite dans l'appareil où devait s'effectuer la réaction. On évitait ainsi le plus possible l'hydratation de l'oxyde. Pour les expériences simplement qualitatives, le contenu de la nacelle était rapidement divisé et introduit dans un certain nombre de tubes à robinets dans lesquels on faisait le vide.

*Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène pur et sec ne réagit pas sur le protoxyde de cæsium à la température ordinaire. Il ne commence à être absorbé d'une manière sensible que vers 150°. A 170°-180° la réaction est très rapide, et l'oxyde blanchit peu à peu sans qu'il se produise de sublimé métallique. On termine l'expé-

rience en maintenant quelque temps la nacelle à 280° dans l'hydrogène à la pression atmosphérique. On remarque alors la formation, en avant de la partie chauffée, d'un léger sublimé blanc, que le microscope révèle être formé de fines aiguilles enchevêtrées. Si l'on fait le vide à la trompe en maintenant nacelle et sublimé à 300°, on voit immédiatement se produire une volatilisation abondante de cæsium métallique, et l'on recueille de l'hydrogène pur.

La réduction du protoxyde de cæsium s'effectue donc avec formation d'un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'hydrure suivant l'équation :

$$Cs^2O + H = CsOH + CsH.$$

En chauffant ce mélange dans le vide à 300°, l'hydrure qui est instable à cette température, comme l'a montré Henri Moissan (1), se dissocie en ses éléments.

En chauffant dans l'hydrogène un poids de $0^g,4110$ de protoxyde de cæsium et recueillant l'hydrogène dégagé lors de la dissociation de l'hydrure, j'ai obtenu $16^{cm^3}.4$ de gaz (mesurés à $16°, 772^{mm}$), le volume théorique à obtenir dans ces conditions étant de $16^{cm^3},9$.

L'oxyde de cæsium préparé par Beketoff lui avait donné des résultats différents. La réduction se faisait dès la température ordinaire, et avec mise en liberté de la quantité de métal théorique, par conséquent sans formation d'hydrure.

*Action des halogènes.* — En faisant arriver l'extrémité du tube de platine de l'appareil à fluor au fond d'un tube de verre contenant du protoxyde de cæsium, on n'observe pas d'action sensible à froid. Il faut chauffer vers 150° ou 200° pour voir se produire tout d'un coup, au voisinage du tube de dégagement, une incandescence avec production d'une flamme bleue rappelant la flamme du soufre.

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 588.

Le chlore réagit d'une manière analogue, avec une vive incandescence, sur l'oxyde de cæsium chauffé vers 150° ou 200°, avec formation de chlorure.

Le mélange d'iode et de protoxyde de cæsium, chauffé légèrement dans le vide, réagit avec incandescence et volatilisation de l'iode en excès, mais sans dégagement gazeux. La masse fondue blanchâtre obtenue se dissout dans l'eau en donnant un liquide incolore d'où les acides précipitent de l'iode.

*Oxygène.* — L'action de l'oxygène sur le protoxyde de cæsium était intéressante à étudier, car on pouvait se demander s'il ne se formerait pas successivement, et à des températures différentes, les divers oxydes supérieurs. Un poids connu de protoxyde a été maintenu dans un tube de verre avec une quantité mesurée d'oxygène. A froid aucune absorption ne se produit. En élevant progressivement la température on voit le manomètre descendre, puis commencer à remonter vers 150°. L'absorption est assez lente, mais devient plus rapide si l'on élève la température de quelques degrés. L'oxyde noircit d'abord, puis finit par prendre une teinte jaune, et la mesure de l'oxygène absorbé dans la réaction montre qu'il s'est fait le peroxyde $Cs^2O^4$, sans qu'on ait pu remarquer un arrêt dans l'absorption du gaz indiquant la formation d'un oxyde intermédiaire ne se suroxydant qu'à température plus élevée. Le protoxyde employé avait absorbé lors de sa préparation $7^{cm^3},4$ d'oxygène (ramenés aux conditions normales). Il a absorbé pour sa peroxydation $22^{cm^3},7$ d'oxygène, ce qui est très sensiblement le triple du nombre précédent ($7,4 \times 3 = 22,2$).

*Soufre.* — Un mélange de soufre et de protoxyde de cæsium, chauffé dans le vide jusqu'à la température de fusion de ce métalloïde, donne lieu à une vive incandescence avec formation d'une masse jaune. Cette masse, reprise par l'eau, donne une liqueur jaune d'où les acides

précipitent du soufre. On caractérise également l'acide sulfurique, mais il ne s'est produit ni sulfite ni hyposulfite en quantité appréciable. On peut donc admettre la réaction :

$$4\,Cs^2O + 4\,S = SO^4Cs^2 + 3\,Cs^2S.$$

L'excès de soufre employé donne des polysulfures.

Le *bore* amorphe et le *charbon de sucre* ne paraissent pas réagir sur le protoxyde de cæsium avant la température où il se décompose de lui-même.

*Action des corps composés.* — L'*eau* réagit avec une extrême violence sur le protoxyde de cæsium. La dissolution est instantanée. Il se produit un sifflement aigu avec incandescence et projection de liquide. Aussi pour l'analyse de cet oxyde doit-on le laisser s'hydrater à l'air humide avant de le dissoudre dans l'eau, pour éviter les pertes. Il blanchit alors peu à peu, puis tombe en déliquescence.

L'*alcool absolu* réagit moins violemment que l'eau, mais avec une élévation de température suffisante encore pour l'enflammer s'il n'est pas en trop grande quantité.

L'*hydrogène sulfuré* donne lieu à la température ordinaire à une incandescence immédiate et le sulfhydrate formé ne tarde pas à tomber en déliquescence au contact de la vapeur d'eau produite simultanément.

Dans l'*anhydride sulfureux*, le protoxyde de cæsium blanchit lentement à la température ordinaire. Chauffé très légèrement, il s'enflamme avec une vive lumière et il reste une masse blanche fondue donnant avec l'eau une solution incolore renfermant du *sulfure* et du *sulfate* de cæsium, sans quantité appréciable de sulfite : celui-ci s'est trouvé décomposé à la température élevée produite par la réaction :

$$4\,SO^3Cs^2 = 3\,SO^4Cs^3 + Cs^2S.$$

*Avec l'ammoniac liquéfié* il se présente une réaction intéressante. Ce liquide, condensé autour de la nacelle

contenant le protoxyde, se colore bientôt en bleu, mais cette coloration est très fugace et disparaît rapidement. Elle reparaît par agitation. Après un lavage d'environ une demi-heure, on constate qu'il reste au fond du tube un résidu blanchâtre pulvérulent, tandis que l'ammoniac de lavage donne en s'évaporant un dépôt cristallisé que l'on caractérise facilement pour être de l'amidure. Le résidu insoluble se dissout dans l'eau en donnant une solution fortement alcaline; c'était de l'hydrate de cæsium, et la décomposition définitive de l'oxyde doit être représentée par l'équation :

$$Cs^2O + AzH^3 = CsAzH^2 + CsOH.$$

Mais la coloration bleue observée pendant la réaction montre que cette décomposition s'effectue en deux phases : il y a d'abord formation de métal-ammonium, comme si le protoxyde se dédoublait en métal et bioxyde ; puis ce bioxyde réagit sur le métal-ammonium pour former, comme je l'ai déjà montré plus haut, un mélange d'amidure et d'hydrate (p. 373) :

$$2\,Cs^2O + 2\,AzH^3 = Cs^2O^2 + 2\,CsAzH^3;$$
$$2\,CsAzH^3 + Cs^2O^2 = 2\,CsOH + 2\,CsAzH^2.$$

Ce dédoublement du protoxyde au contact de l'ammoniac avec formation de bioxyde explique comment l'action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium produit immédiatement du bioxyde et non pas tout d'abord, comme on aurait pu le supposer *a priori*, du protoxyde, ce dernier ne pouvant pas subsister en présence d'ammoniac.

Dans l'*anhydride carbonique* humide, le protoxyde s'enflamme à la température ordinaire. Le gaz sec ne réagit que vers 250° ou 300°. Il y a incandescence et attaque de la nacelle d'argent.

L'*oxyde de carbone* produit, également à chaud, une incandescence rapide, avec formation d'une matière noirâtre qui se dissout dans l'eau avec une coloration brune.

Le *bioxyde de plomb* réagit sur le protoxyde de cæsium en chauffant légèrement. La masse fondue ainsi obtenue se dissout dans l'eau en donnant une liqueur jaune rougeâtre, d'où les acides précipitent du bioxyde de plomb.

*En résumé,* j'ai réussi à préparer le protoxyde de cæsium parfaitement pur et bien cristallisé en le produisant en présence d'un excès de métal, qui le dissout et que l'on sublime ensuite dans le vide. Il forme de beaux cristaux rouges à la température ordinaire, presque noirs à chaud, jaune pâle dans l'air liquide. Une température de 400° environ le décompose avec mise en liberté de cæsium métallique. Il réagit facilement sur un grand nombre de métalloïdes et de corps composés. L'hydrogène le réduit à chaud, avec formation d'un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'hydrure. L'eau se combine à lui avec un dégagement de chaleur considérable. L'ammoniac liquéfié le décompose d'abord en métal-ammonium et bioxyde de cæsium, qui réagissent l'un sur l'autre pour donner finalement un mélange équimoléculaire d'amidure et d'hydrate de cæsium. Ces différentes réactions indiquent chez cet oxyde une stabilité assez faible et une tendance à se dédoubler en métal et oxyde plus oxygéné.

## III. — Oxydes supérieurs du cæsium.

L'action de l'oxygène sur le cæsium ne peut pas être étudiée en employant une nacelle d'argent, quand on se propose de préparer les oxydes supérieurs : ces oxydes attaquent, en effet, très facilement l'argent. J'ai essayé sans succès plusieurs autres métaux, platine, or, nickel. Le verre est également attaqué dès que l'on arrive à la fusion de la matière, ce qui est nécessaire pour avoir un oxyde homogène. Seul, l'aluminium résiste assez bien

aux peroxydes, tandis qu'il est attaqué rapidement par le protoxyde, différences d'action qui s'expliquent par le caractère acide de l'oxyde d'aluminium. Il est vrai qu'avant d'arriver à transformer le cæsium en peroxydes, il faut bien passer par le protoxyde. Mais on parvient à empêcher l'attaque de la nacelle en effectuant rapidement cette première partie de l'oxydation

*Bioxyde de cæsium.* — On prépare cet oxyde en se servant du tube-laboratoire A à deux robinets (p. 356), dans lequel on pèse exactement le cæsium introduit. On calcule ensuite le volume d'oxygène, à la température et à la pression du moment, nécessaire pour transformer le métal en bioxyde, et on laisse entrer peu à peu dans l'appareil ce volume, mesuré au moyen de la jauge. On termine en élevant rapidement la température à l'aide d'une petite grille à gaz jusqu'à la fusion de la masse et laissant aussitôt refroidir, le bioxyde fondu attaquant assez rapidement l'aluminium.

On obtient ainsi une matière d'un blanc très légèrement jaunâtre, traversée d'aiguilles à demi noyées dans la masse. Chauffé, cet oxyde brunit, puis entre en fusion vers 400° ou 450° en produisant un liquide noir. On peut le chauffer jusqu'à 650° sans qu'il se produise de départ d'oxygène, mais la nacelle est alors fortement attaquée avec formation d'aluminate.

L'eau légèrement acidulée le dissout assez lentement sans dégagement gazeux et avec formation d'eau oxygénée.

La densité de cet oxyde, prise dans le toluène et rapportée à l'eau à 15°, est de 4,47.

*Trioxyde de cæsium.* — On le prépare comme le précédent, en employant la quantité correspondante d'oxygène. Il fond vers 400° en un liquide noir qui, après solidification et refroidissement à la température ordinaire, forme une masse complètement noire se détachant facilement de la nacelle. Il est décomposé par l'eau avec

production d'eau oxygénée et dégagement d'oxygène. Sa densité, prise dans le toluène et rapportée à l'eau à 0°, est de 4,25.

*Peroxyde de cæsium.* — Si l'on traite le cæsium par un excès d'oxygène, dans une nacelle d'aluminium, et qu'après avoir chauffé la masse jusqu'à fusion, on la laisse se refroidir lentement dans une atmosphère d'oxygène à la pression ordinaire, on obtient une matière nettement cristalline d'un jaune un peu rougeâtre, qui est le tétroxyde $Cs^2O^4$. Sa composition a été établie en mesurant le volume d'oxygène absorbé pendant la préparation et dosant le cæsium à l'état de chlorure.

On a ainsi trouvé, pour un poids de $0^g,3115$ de peroxyde, $42^{cm^3},1$ d'oxygène absorbé (ramené à 0°), et $0^g,3185$ de chlorure de cæsium, ce qui donne pour 100 parties : O, 19,29; Cs, 80,67. — Calculé pour $Cs^2O^4$ : O, 19,39; Cs, 80,61.

Il est nécessaire d'opérer la fusion du peroxyde et de le laisser se refroidir, dans l'oxygène à la pression atmosphérique. Si l'on opère sous faible pression on obtient un produit brun foncé contenant une dose d'oxygène un peu trop faible. C'est qu'en effet ce peroxyde se dissocie facilement, bien avant son point de fusion. Le départ d'oxygène est déjà très net vers 350°. En même temps le contenu de la nacelle devient noir et conserve cette couleur même à froid; une grande partie de l'oxyde se volatilise.

*Propriétés.* — Le point de fusion du peroxyde de cæsium dans l'oxygène à la pression atmosphérique, mesuré au moyen d'un couple thermo-électrique dont la soudure était en contact avec la nacelle, a été trouvé de 515°. A cette température l'oxyde est noir. Par refroidissement sa couleur s'éclaircit progressivement et devient à la température ordinaire d'un jaune doré ou rougeâtre rappelant la colophane; il est un peu plus foncé sous une

épaisseur plus grande. Je rappelle que l'oxyde précipité obtenu au moyen du cæsium-ammonium était jaune clair.

La densité du peroxyde fondu, prise dans du pétrole sec et rapportée à l'eau à 0°, a été trouvée de 3,68.

Exposé à l'air, le peroxyde de cæsium fondu en absorbe l'humidité et l'acide carbonique, il blanchit peu à peu et finit par tomber en déliquescence en dégageant des bulles d'oxygène.

Au contact de l'eau il se dissout assez rapidement, mais sans sifflement, en produisant de l'eau oxygénée et un dégagement d'oxygène suivant l'équation :

$$Cs^2O^4 + 2H^2O = 2CsOH + O^2 + H^2O^2.$$

L'alcool absolu ne l'attaque pas, ou très lentement. L'alcool à 95° le dissout peu à peu avec dégagement d'oxygène.

L'hydrogène réduit cet oxyde à la température d'environ 300°. Il se dégage de la vapeur d'eau et de l'oxygène. La réaction est du reste complexe, l'eau qui résulte de la première action de l'hydrogène réagissant sur l'oxyde restant et le décomposant à son tour avec mise en liberté d'oxygène. Enfin la nacelle elle-même est attaquée, à la fois par l'eau et par l'hydrate de cæsium formé, avec dégagement d'hydrogène.

L'anhydride carbonique bien sec ne réagit pas à la température ordinaire sur le peroxyde de cæsium : un échantillon en a été conservé dans ce gaz pendant plus d'une année sans que sa surface présente la plus légère trace d'attaque. Mais, en chauffant légèrement, l'oxyde blanchit rapidement et il se dégage de l'oxygène suivant l'équation :

$$Cs^2O^4 + CO^2 = CO^3Cs^2 + O^3.$$

Un échantillon pesant $0^g,2235$ a ainsi absorbé $13^{cm^3},31$ d'acide carbonique et dégagé $20^{cm^3},7$ d'oxygène, l'égalité ci-dessus correspondant respectivement à $15^{cm^3},10$

et $22^{cm^3}$,65. Mais il faut remarquer que la réaction ainsi effectuée dans une atmosphère limitée est difficile à terminer complètement.

## CHAPITRE III.

### Action des amines sur le cæsium.

J'ai montré plus haut qu'il est difficile d'obtenir au moyen du cæsium-ammonium des oxydes de cæsium bien purs, par suite de la réaction secondaire qui se produit entre le bioxyde et le métal-ammonium en excès, avec formation d'amidure. L'observation de ce phénomène, que j'avais faite au début de mes recherches, me conduisit à rechercher s'il ne serait pas possible, en remplaçant l'ammoniac par les amines, d'éviter cette formation d'amidure. On sait que Henri Moissan, en faisant réagir la méthylamine sur le lithium, a obtenu une solution bleue de lithiumméthylammonium, $CH^3AzH^2Li$ ([1]). Ce savant a montré d'ailleurs que ni le sodium, ni le potassium, ni même le calcium ne forment dans les mêmes circonstances de métaux-ammoniums. D'ailleurs la température de 40°, à laquelle l'ammoniac commence à se combiner au cæsium ([2]) sous la pression atmosphérique, est comprise entre les températures correspondantes de 20° et de 70° relatives au calcium et au lithium ([3]). Le cæsium est donc, après le lithium, le métal qui se combine le plus facilement à l'ammoniac. On pouvait espérer qu'il se combinerait de même à la méthylamine. Comme d'autre part ni le potassium, ni le sodium ne sont réputés donner de dérivés substitués avec la méthylamine, je pensais que le cæsium n'en donnerait pas davantage, et que le cæsium-ammonium, s'il se produisait, serait parfaitement stable

([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 26.
([2]) H. Moissan, *Ibid.*, t. CXXXVI, 1903, p. 1177.
([3]) H. Moissan, *Ibid.*, t. CXXVII, 1898, p. 687.

et se prêterait par suite à la formation des oxydes de cæsium. L'expérience n'a vérifié qu'en partie ces prévisions. La méthylamine donne bien avec le cæsium un ammonium, mais cette combinaison est bien moins stable que le cæsium-ammonium : tandis que celui-ci met plusieurs jours à la température ordinaire pour se décomposer complètement, il suffit de quelques minutes pour transformer le cæsium-méthylammonium en amidure. Il fallait donc renoncer à utiliser la méthylamine pour la préparation des oxydes. Mais j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier le méthylamidure de cæsium et de tâcher d'obtenir d'autres amidures substitués avec les homologues de la méthylamine.

### I. — Action de la méthylamine sur le cæsium.

La méthylamine qui a servi à ces expériences avait été préparée par la méthode de MM. Cambier et Brochet ([1]), au moyen de l'aldéhyde formique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorhydrate de méthylamine obtenu était purifié par cristallisations successives dans l'alcool absolu et décomposé par la soude en solution concentrée. La méthylamine formée, séchée sur de la soude et sur du sodium, était condensée sur des morceaux de ce métal dans un récipient en verre muni d'un robinet également en verre, maintenu avec un caoutchouc pour l'empêcher de sauter. On ne peut employer, comme pour l'ammoniac liquéfié, un robinet métallique, car le mastic est très rapidement attaqué et ramolli par la méthylamine et ses homologues. Pour la même raison, on ne peut employer le suif pour graisser les robinets. Le mélange de vaseline et de paraffine résiste plus longtemps, mais finit aussi par perdre de sa consistance et se liquéfier. Aussi est-il néces-

([1]) Cambier et Brochet, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIII, 1895, p. 533.

saire de renouveler souvent ce graissage. Les expériences étaient faites avec les mêmes appareils que pour le cæsium-ammonium.

*Méthylamidure de cæsium.* — Si l'on condense de la méthylamine sur du cæsium, à —60°, on constate une dissolution rapide du métal avec la coloration bleue caractéristique des ammoniums. La combinaison s'effectue même entre le métal et la méthylamine gazeuse à la température ordinaire : on voit le morceau de cæsium se gonfler rapidement. Mais le métal-ammonium produit est si peu stable que je n'ai pu songer à en déterminer la composition. En quelques minutes, il est transformé en méthylamidure, même au-dessous de 0°. J'opérais en plaçant dans un mélange de glace et de sel marin le tube à robinet contenant la solution métallique. Afin d'empêcher le bouchon de sauter sous la pression de l'hydrogène dégagé, on le ligaturait avec un caoutchouc. Une fois la décoloration produite, on refroidit le tube à —80° afin de diminuer la tension de vapeur de l'amine et l'on extrait l'hydrogène à la trompe pour en mesurer le volume. La transformation du métal en amidure paraît se faire d'autant plus vite que la solution est plus concentrée : une solution de 0,1140 de cæsium dans $0^{cm^3},5$ environ de méthylamine était complètement décolorée après 10 minutes, tandis qu'un poids de $0^g,0850$ de cæsium dissous dans $1^{cm^3},5$ de méthylamine a mis, à la même température, 40 minutes pour se transformer en méthylamidure.

*Propriétés physiques.* — La solution de méthylamidure dans l'amine est incolore et parfaitement limpide. Une fois l'hydrogène extrait à la trompe, on volatilise rapidement l'excès d'amine et l'on termine par un vide complet. Il reste alors au fond du tube et collée contre les parois une substance blanche que le microscope indique être formée de petites paillettes d'un blanc argenté, groupées en panaches ou à angles droits. C'est du méthylami-

dure de cæsium, ainsi que le montrent la mesure de l'hydrogène dégagé pendant sa formation et l'augmentation de poids du tube.

*Analyse.* — $0^g,1150$ de Cs ont donné $0^g,1405$ de méthylamidure et un dégagement de $9^{cm^3},9$ d'hydrogène (ramené à 0°), ce qui donne : augmentation de poids 22,17 pour 100, au lieu de 22,50; hydrogène dégagé par milliatome de cæsium $11^{cm^3},4$, au lieu de $11^{cm^3},2$.

*Propriétés chimiques. — Action de la chaleur.* — Ce méthylamidure est un corps peu stable : il suffit de chauffer brusquement, avec une petite flamme, un point du tube qui le contient, pour qu'il se produise une forte explosion avec rupture du tube, dont les morceaux répandent l'odeur caractéristique des cyanures. On ne peut pas davantage manier ce corps à l'air : chaque fragment qui, sortant du tube où on l'a produit, est projeté dans l'air humide, fait immédiatement explosion avec un éclair bleuâtre et en répandant l'odeur des cyanures. La décomposition s'effectue moins brusquement lorsqu'on chauffe lentement et progressivement le méthylamidure dans un bain d'huile; elle commence vers 120°. Quand le dégagement d'hydrogène s'arrête, il reste dans le tube une matière blanchâtre qui, dissoute dans l'eau, donne toutes les réactions des cyanures. On voit donc que le méthylamidure se décompose en cyanure et hydrogène, suivant l'équation :

$$CsAzHCH^3 = CsCAz + 2H^2.$$

$0^g,1305$ de cæsium, transformés en méthylamidure et décomposés par la chaleur, ont donné $38^{cm^3},2$ d'hydrogène (ramenés à 0°), soit par milliatome $39^{cm^3},0$, au lieu de $44^{cm^3},8$.

*Action de l'eau.* — L'action de l'eau sur le méthylamidure a été étudiée de la manière suivante : le tube contenant le produit a été rempli d'azote pur et sec et

mastiqué contre un tube semblable plein du même gaz et contenant un peu d'eau. Le tube à amidure a été plongé dans de la glace fondante, de manière à obtenir une distillation très lente de l'eau sur l'amidure et, par suite, l'hydratation progressive de ce dernier, sans explosion. On a titré ensuite à l'hélianthine l'alcalinité de la solution obtenue; elle correspondait à $23^{cm^3},6$ d'acide sulfurique décinormal pour un poids primitif de cæsium de $0^g,1620$, soit $19^{cm^3},5$ par milliatome de métal, au lieu de $20^{cm^3}$ qu'exige l'équation :

$$CsAzHCH^3 + H^2O = CsOH + AzH^2CH^3.$$

L'oxygène bien sec est sans action sur le méthylamidure à la température ordinaire; mais il est rapidement absorbé à froid par la solution dans la méthylamine. Il se fait un précipité brunâtre, dont la teinte augmente au début d'intensité, puis vire peu à peu au blanc jaunâtre.

### II. — Action de l'éthylamine sur le cæsium. Éthylamidure de cæsium.

Le bromhydrate d'éthylamine était préparé en oxydant la propionamide par le brome et la soude. Après cristallisation du bromure dans l'alcool, l'amine était mise en liberté par la soude concentrée et desséchée sur de la soude en plaques et sur du sodium; elle était conservée dans un tube à robinet sur du sodium.

*Préparation.* — Au contact du cæsium, l'éthylamine liquéfiée bleuit légèrement; cette coloration bleue est surtout intense au voisinage immédiat du métal. Elle disparaît par l'agitation et reparaît lorsqu'on abandonne le tube au repos. Si l'on retire le tube du mélange réfrigérant et qu'après en avoir ficelé le bouchon on le laisse à la température du laboratoire, on constate que le métal fond à une température inférieure de plusieurs degrés à

son point de fusion normal et qu'il se dégage de sa surface de petites bulles gazeuses. Bientôt le globule s'enveloppe de petites aiguilles incolores qui arrêtent la réaction. On facilite l'attaque en agitant le tube et le chauffant vers 30° ou 35°. Au bout de quelques heures le métal a complètement disparu; il reste un liquide incolore qui, évaporé dans le vide pour chasser l'excès d'éthylamine, laisse un dépôt d'éthylamidure cristallisé. Il semble donc bien qu'il se forme, dans ces expériences, un cæsium-éthylammonium instable, se décomposant au fur et à mesure de sa formation en éthylamidure et hydrogène et dont l'existence transitoire n'est indiquée que par la teinte bleue fugace de la solution. Je me suis demandé aussi si cette teinte bleue ne serait pas due à une trace d'ammoniac, insuffisante pour donner une réaction analogue avec le sodium. J'ai donc essayé de purifier l'éthylamine par la méthode indiquée par M. Jarry [1] : une partie de l'amine est transformée en chlorhydrate, que l'on met à digérer pendant 24 heures avec le restant de l'amine liquéfiée. Dans ces conditions, l'amine doit déplacer complètement l'ammoniac, et le chlorhydrate restant après évaporation du liquide doit être absolument pur. Cependant l'éthylamine préparée avec ce sel purifié s'est conduite, avec le cæsium, exactement comme avant la purification. Les phénomènes observés sont donc bien dus à l'éthylamine et non à une trace d'ammoniac.

*Analyse.* — La composition de l'éthylamidure a été établie comme pour le méthylamidure :

$0^{g},2620$ de cæsium ont donné $0^{g},3490$ d'éthylamidure.

$0^{g},1765$ de cæsium ont dégagé en se transformant en éthylamidure $15^{cm^3},16$ d'hydrogène (ramené à 0°).

On en déduit : augmentation de poids 33,20 pour 100

---

(1) JARRY, *Comptes rendus*, CXXIV, 1897, p. 963.

au lieu de 33,08 pour 100; hydrogène dégagé par milliatome, $11^{cm^3},18$ au lieu de $11^{cm^3},2$.

*Propriétés.* — L'éthylamidure de cæsium se présente sous la forme d'une matière blanche d'aspect soyeux, très soluble dans l'éthylamine. Examiné au microscope sous un faible grossissement, il se révèle comme formé de longues aiguilles transparentes. Chauffé, il fait explosion, mais avec moins de violence que le méthylamidure. Chauffé lentement et progressivement dans le tube, au bain d'huile, il se décompose en dégageant un gaz de composition complexe.

Je pensais que, parallèlement à la réaction donnée par le méthylamidure, cette décomposition fournirait du cyanure de cæsium et un mélange de méthane et d'hydrogène :

$$CsAzHCH^2\text{-}CH^3 = CsCAz + H^2 + CH^4.$$

Mais on constate que le gaz dégagé présente une composition complexe et variable du commencement à la fin de l'expérience. Les premières portions sont constituées par de l'hydrogène presque pur. On trouve ensuite des carbures dont une partie est absorbable par le brome. Il n'y a pas de carbure acétylénique précipitable par le chlorure cuivreux en solution ammoniacale.

$0^g,2900$ d'éthylamidure ainsi soumis à l'action de la chaleur ont dégagé, de 105° à 170°, $62^{cm^3},5$ de gaz (ramenés à 0°) que l'analyse eudiométrique montre être formés de $55^{cm^3}$ d'hydrogène, de $6^{cm^3},7$ de méthane et $0^{cm^3},75$ d'éthylène.

L'éthylamidure de cæsium s'enflamme à l'air humide avec une légère explosion; l'oxygène réagit sur sa solution dans l'éthylamine, en produisant un précipité. L'eau, agissant lentement à l'abri de l'air, le decompose en hydrate de cæsium et éthylamine. L'expérience a été faite comme avec la méthylamine, mais dans le vide au lieu

d'opérer dans une atmosphère d'azote, ce qui permet une hydratation plus rapide. On a titré à l'acide sulfurique décinormal, en présence d'hélianthine, le liquide obtenu. Pour un poids de $0^g,2120$ d'éthylamidure, il a fallu $24^{cm^3},1$ d'acide sulfurique décinormal, ce qui représente une alcalinité de $20^{cm^3},1$ par millimolécule au lieu de $20^{cm^3},0$.

*Action de l'ammoniac.* — En condensant de l'ammoniac sur de l'éthylamidure, on voit celui-ci se dissoudre rapidement. Mais, après évaporation de la solution limpide obtenue, on ne retrouve plus dans le tube les aiguilles soyeuses d'éthylamidure. On aperçoit au microscope des prismes blancs presque opaques, identiques aux échantillons d'amidure préparés directement. Et, en effet, la per[illegible] oids du tube correspond au déplacement de l'éthylamine par l'ammoniac. La réaction est, du reste, réversible; si, sur l'amidure de cæsium ainsi obtenu, on condense de l'éthylamine et que l'on évapore le liquide dans le vide, on retrouve les cristaux caractéristiques d'amidure et le tube reprend exactement son poids primitif.

Ainsi un tube à éthylamidure, traité par l'ammoniac, a perdu $0^g,0185$. Après deux traitements à l'éthylamine, il a regagné $0^g,0180$.

Cette expérience montre que l'ammoniac et l'éthylamine se déplacent réciproquement dans les amidures correspondants de cæsium. Le déplacement est total avec un excès suffisant d'un des corps. Il se produirait évidemment un équilibre pour des quantités comparables des deux bases.

### III. — Action de l'isobutylamine sur le cæsium. Isobutylamidure de cæsium.

Le bromhydrate d'isobutylamine était préparé par action du brome et de la potasse sur l'amide valérianique et purifié par cristallisation dans l'alcool. L'isobutylamine, mise en liberté par la soude et desséchée sur de la soude

récemment fondue, était conservée dans un tube à robinet sur du sodium.

Bien que le point d'ébullition de cette amine fût assez élevé (68° à la pression ordinaire), on pouvait assez facilement la distiller dans le vide pour la condenser sur le cæsium dans le tube-laboratoire. L'introduction directe dans le tube, en évitant la présence de l'humidité, de l'oxygène et de l'acide carbonique, eût été fort délicate. On conservait donc le dispositif précédemment utilisé, bien que la distillation d'un liquide aussi peu volatil salît assez rapidement les robinets de verre et la trompe à mercure.

*Préparation.* — Au contact du cæsium métallique, l'isobutylamine ne donne pas de coloration bleue, mais il se dégage des bulles d'hydrogène indiquant une substitution du métal. La réaction s'arrête d'ailleurs assez vite à la température ordinaire, car il se forme bientôt à la surface du métal une croûte cristalline qui le protège. On facilite l'attaque en chauffant légèrement le tube vers 30°-35° et agitant fréquemment. Le globule de métal disparaît dans ces conditions en quelques heures. On remet alors le tube en communication avec la trompe pour extraire l'hydrogène dégagé et distiller l'excès d'amine. Il ne reste bientôt qu'un liquide sirupeux qui cristallise tout d'un coup en une masse soyeuse, formée de longues aiguilles visibles au microscope.

*Analyse.* — Un poids de $0^g,1770$ de cæsium a donné $0^g,2730$ de butylamidure et dégagé $17^{cm^3},0$ d'hydrogène, mesuré humide à $23°$, $758^{mm}$. On en déduit : augmentation de poids à partir du métal 54,23 pour 100, hydrogène dégagé par milliatome $11^{cm^3},2$; la formule

$$AzH^2C^4H^9 + Cs = CsAzHC^4H^9 + H$$

correspondant à : augmentation de poids 54,13 pour 100, hydrogène dégagé $11^{cm^3},2$.

*Propriétés.* — L'isobutylamidure de cæsium est plus stable encore que l'éthylamidure. A l'air il brunit et s'enflamme quelquefois, mais sans détoner. Chauffé à 105°, il fond et se décompose en bouillonnant et dégageant un mélange d'hydrogène, de carbures saturés et de carbures éthyléniques absorbables par le brome, sans carbure acétylénique. Un poids de $0^g,1935$ de cæsium transformé en butylamidure a donné ainsi un volume total de $60^{cm^3},9$ de gaz (ramené à 0° et $760^{mm}$) que l'analyse eudiométrique a montré être formé de : hydrogène $46^{cm^3}$; propane $7^{cm^3},2$; propylène $7^{cm^3},7$. Les premières portions de gaz dégagé étaient de l'hydrogène sensiblement pur.

L'oxygène oxyde facilement l'isobutylamidure de cæsium; à sec, celui-ci brunit rapidement. En solution dans l'isobutylamine, il donne un précipité jaunâtre.

L'eau décompose l'isobutylamidure en amine et hydrate de cæsium. L'expérience se fait simplement en ouvrant sous l'eau le robinet du tube-laboratoire, vide de gaz. Avec $0^g,3105$ d'isobutylamidure on a obtenu une solution alcaline exigeant pour sa neutralisation au méthylorange $29^{cm^3},7$ d'acide sulfurique décinormal, soit par millimolécule $19^{cm^3},6$ au lieu de $20^{cm^3}$ qu'exigerait l'équation :

$$CsAzHC^4H^9 + H^2O = CsOH + AzH^2C^4H^9.$$

*Action de l'éthylamine.* — Si l'on condense quelques centimètres cubes d'isobutylamine sur une petite quantité d'éthylamidure de cæsium, on obtient une solution limpide qui, après évaporation dans le vide, laisse un résidu d'isobutylamidure de cæsium. L'augmentation de poids totale, à partir de $0^g,1475$ de cæsium transformé d'abord directement en éthylamidure et dissous ensuite dans l'isobutylamine, a été de $0^g,0775$, soit de 52,7 pour 100, la formation de l'isobutylamidure correspondant à 54,13. Inversement, l'isobutylamidure obtenu, traité par l'éthylamine et évaporé à sec, reprend le poids

primitif de l'éthylamidure. Il y a donc encore déplacement réciproque de l'éthylamine et de l'isobutylamine vis-à-vis du cæsium. Ce déplacement est total pour un excès suffisant de l'un des corps. Il y aurait évidemment un équilibre pour des quantités comparables des deux amines.

On voit *en définitive* que les amines primaires réagissent sur le cæsium avec plus de facilité encore que l'ammoniac, pour donner un dérivé métallique de substitution correspondant à l'amidure. Avec les premiers termes, il se forme transitoirement un ammonium instable. Ces amidures substitués sont les premiers exemples de dérivés alcalins des amines grasses que l'on ait préparés à l'état de pureté. Ils sont très solubles dans les amines correspondantes, d'où ils cristallisent par évaporation. Ils sont décomposés par l'eau avec formation d'hydrate de cæsium et régénération de l'amine. La chaleur les décompose facilement; le méthylamidure est même très explosif et se dédouble dans ces conditions en cyanure de cæsium et hydrogène.

Ils se transforment facilement les uns dans les autres, et en amidure, par l'action d'un excès suffisant de l'amine correspondante ou de l'ammoniac.

---

## DEUXIÈME PARTIE.

### OXYDES DE RUBIDIUM.

---

*Historique.* — Les seuls travaux publiés sur les oxydes de rubidium, avant les recherches que je vais exposer, étaient dus à Beketoff (1) et à Erdmann et Köthner (2). Beke-

(1) Beketoff, *Bull. Ac. de Saint-Pétersbourg*, nlle série, t. I, 1889, p. 117 et 173.

(2) Erdmann et Köthner, *Liebigs Annalen*, t. CCXCIV, 1897, p. 55.

toff avait préparé le protoxyde, en vue de déterminations thermochimiques, par un procédé sensiblement identique à celui qu'il avait employé pour le protoxyde de cæsium : Le rubidium était oxydé dans un ballon de verre par la quantité d'oxygène juste suffisante pour donner le protoxyde. Le mélange de métal et d'oxydes supérieurs ainsi formé était transvasé dans un creuset d'argent rempli d'azote et calciné en présence d'un petit excès de métal. Le produit obtenu se dissolvait dans l'eau sans dégagement gazeux. L'auteur ne donne pas d'analyse de son produit ni d'indications sur ses propriétés physiques.

Erdmann et Köthner, en traitant le rubidium par un excès d'oxygène, avaient obtenu l'oxyde $RbO^2$ (qu'il serait préférable d'écrire $Rb^2O^4$). Ils avaient cru pouvoir conclure de leurs expériences que ce composé était le seul oxyde défini du rubidium. D'après eux, les seuls oxydes alcalins dont l'existence fût bien démontrée étaient $Li^2O$, $Na^2O^2$, $K^2O^3$ et $Rb^2O^4$, le degré d'oxydation croissant avec le poids atomique. Ces conclusions ne reposaient évidemment pas sur des bases expérimentales suffisamment solides. J'ai donc repris l'étude des oxydes de rubidium. La matière première était le chlorure commercial. J'avais vérifié sa pureté parfaite par l'examen spectroscopique et le dosage du chlore.

*Préparation du rubidium.* — Le rubidium métallique était préparé par le procédé de M. Hackspiel, par action du calcium sur le chlorure de rubidium. Le dispositif employé était le même que pour le cæsium; l'opération se conduit avec la même facilité. Le métal était redistillé une seconde fois dans le vide à la température la plus basse possible. Il était ensuite fondu sous de l'huile de vaseline, où il se conservait pendant plusieurs mois sans autre altération qu'une coloration superficielle jaune doré.

## CHAPITRE I.

### Action de l'oxygène sur le rubidium-ammonium.

Le rubidium-ammonium a été préparé par Henri Moissan ([1]) qui a montré qu'il se produisait au-dessous de + 2° à la pression atmosphérique.

L'oxydation du rubidium-ammonium est tout à fait comparable, au moins dans sa première phase, à l'oxydation du cæsium-ammonium. Le gaz est rapidement absorbé à la température de — 50°, et il se forme un précipité blanc, d'aspect gélatineux, sensiblement plus volumineux qu'avec le cæsium. Aussi est-on obligé de dissoudre le rubidium dans une quantité plus grande d'ammoniac si l'on veut pouvoir agiter facilement cette solution, afin de terminer rapidement l'oxydation, précaution indispensable pour avoir un oxyde pur.

*Bioxyde de rubidium.* — On obtient dans ces conditions, en enlevant l'excès d'oxygène dès que s'est produite la décoloration du métal-ammonium, un précipité blanc volumineux qui, après avoir chassé l'ammoniac, se présente sous la forme d'une poudre d'un blanc très légèrement rosé, paraissant cristallisée au microscope en très petites aiguilles, moins nettes toutefois que pour le bioxyde de cæsium. L'augmentation de poids du tube-laboratoire, la mesure de l'oxygène absorbé et le dosage de l'oxygène actif dégagé par le noir de platine au contact de l'eau vérifient bien la formule d'un bioxyde $Rb^2O^2$.

Avec $0^g,1590$ de métal on a trouvé : augmentation de poids 19,4 au lieu de 18,7 pour 100; oxygène absorbé, par milliatome, $11^{cm^3},2$; théorie, $11^{cm^3},2$; oxygène actif $5^{cm^3},7$; théorie $5^{cm^3},6$.

*Oxydation lente.* — Si au contraire on tarde quelque

([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1177.

peu à opérer la décoloration complète du métal-ammonium, on observe une absorption moins grande d'oxygène, et l'on obtient un produit qui détone quand on le chauffe, avec sublimation de rubidium métallique et dégagement d'azote. Ces phénomènes, identiques à ceux que présente le bioxyde de cæsium préparé dans les mêmes conditions, s'expliquent de la même manière : le bioxyde de rubidium est capable de réagir sur le rubidium-ammonium avec formation d'un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'amidure suivant l'équation

$$Rb^2O^2 + 2RbAzH^3 = 2RbOH + 2RbAzH^2$$

et le mélange d'amidure ainsi formé avec le bioxyde non décomposé explose sous l'action de la chaleur, avec mise en liberté de rubidium et dégagement d'azote :

$$Rb^2O^2 + RbAzH^2 = Rb + Az + 2RbOH.$$

En produisant l'oxydation très lentement, on arrive à décomposer le bioxyde au fur et à mesure de sa formation, de manière à n'obtenir en définitive qu'un mélange presque exclusivement formé d'amidure et d'hydrate.

En prenant une solution suffisamment étendue de rubidium-ammonium dans l'ammoniac, et l'agitant énergiquement au contact de l'oxygène, il est possible au contraire de préparer du bioxyde ne contenant que des traces d'amidure.

*Tétroxyde de rubidium.* — Ce bioxyde, en suspension dans l'ammoniac, est capable d'absorber une nouvelle quantité d'oxygène, et de donner, après une agitation prolongée, un protoxyde jaune serin. Mais, contrairement à ce que l'on observait pour le cæsium, on ne remarque pas, dans l'intervalle, une coloration plus foncée du précipité, mettant en évidence la formation d'un oxyde intermédiaire. Le passage du bioxyde blanc au peroxyde jaune se fait d'une manière progressive sans qu'il soit possible

d'observer une teinte différente. Si donc il se forme dans ces conditions un oxyde intermédiaire, l'expérience prouve que sa couleur est jaune pâle et ne se distingue pas sensiblement de celle du bioxyde ou du peroxyde.

Quant à ce dernier, c'est bien le tétroxyde $Rb^2O^4$, comme le montrent les déterminations suivantes :

Augmentation de poids rapportée au métal 37,6 pour 100 au lieu de 37,42 ; oxygène actif $15^{cm^3},7$ par milliatome de métal, au lieu de $16^{cm^3},8$.

L'oxyde ainsi produit contient des traces d'azotite et d'azotate provenant de l'oxydation ultérieure de la petite quantité d'amidure formée pendant la décoloration du métal-ammonium. En conduisant lentement cette première partie de l'oxydation, on obtient un peroxyde renfermant une forte proportion d'azotite et d'azotate.

*En définitive,* l'oxydation du rubidium-ammonium permet de démontrer l'existence du bioxyde $Rb^2O^2$ et du peroxyde $Rb^2O^4$ et de préparer ces deux corps sensiblement purs si l'on conduit rapidement la première partie de l'oxydation. Dans le cas contraire il se forme, par une réaction secondaire analogue à celle déjà indiquée pour le cæsium, un mélange d'hydrate et d'amidure.

Quant au trioxyde $Rb^2O^3$, dont les analogies avec le cæsium devaient faire soupçonner l'existence, il n'est pas possible de constater sa formation dans ces expériences.

## CHAPITRE II.

### Oxydation directe du rubidium.

#### I. — Action de l'oxygène sur le rubidium.

*Action de l'oxygène parfaitement sec.* — Suivant Erdmann et Köthner (¹), précisant les observations de

(¹) Erdmann et Köthner, *loc. cit.*

Bunsen [1], de Reissig [2] et de Setterberg [3], le rubidium métallique s'enflamme immédiatement dans l'oxygène sec à la température ordinaire. D'après Beketoff [4] au contraire le métal reste inaltéré dans ces conditions.

Reprenant ces expériences, j'ai constaté que le rubidium simplement filtré dans un entonnoir effilé, dans un courant d'acide carbonique, ne réagissait pas à la température et à la pression ordinaires sur de l'oxygène bien sec, même alors que la surface du métal introduit paraissait parfaitement brillante et exempte d'oxyde.

Il n'en est pas de même quand on prend un échantillon de rubidium absolument propre.

L'expérience se fait comme avec le cæsium. Une ampoule contenant le métal distillé dans le vide est enfermée dans un tube scellé plus large contenant de l'oxygène et de l'acide métaphosphorique. Après plusieurs semaines de contact, on brise la pointe de l'ampoule. Il y a constamment oxydation, et inflammation avec rupture de l'ampoule si la quantité d'oxygène contenue dans le tube est suffisamment grande.

Le rubidium, comme le cæsium, est donc attaqué par l'oxygène aussi sec que possible, à la température ordinaire.

Les phénomènes que présente l'oxydation progressive du rubidium sont à peu près les mêmes qu'avec le cæsium. Le métal fond d'abord, avec sa couleur blanche, qui passe peu à peu au rouge mordoré, moins vite cependant que le cæsium. Le protoxyde de rubidium est également moins soluble dans le métal, et celui-ci se recouvre d'une couche solide noirâtre pour une oxydation moins avancée. Si l'on veut continuer l'oxydation, il faut élever davan-

(1) Bunsen, *Liebigs Annalen*, t. CXXV, 1863, p. 368.
(2) Reissig, *Ibid.*, t. CXXVII, p. 34.
(3) Setterberg, *Ibid.*, t. CCXI, p. 100.
(4) Beketoff, *loc. cit.*

tage la température, mais en chauffant uniformément toute la nacelle, dans une étuve à air ou dans un bloc de fonte; sans cette précaution, et si l'on se borne à chauffer la partie inférieure seule du tube sur une grille à gaz, le métal resté liquide sous la croûte d'oxyde la crève tout d'un coup et est projeté hors de la nacelle. En opérant convenablement et en élevant rapidement la température jusque vers 300° ou 350°, on voit recommencer l'absorption d'oxygène. La masse semble se contracter, elle se boursoufle par places, et en terminant la fusion dans une atmosphère d'oxygène on arrive à préparer le peroxyde $Rb^2O^4$ déjà obtenu par Erdmann et Köthner.

Les expériences que je vais décrire m'ont permis de préparer également le protoxyde $Rb^2O$ et les oxydes $Rb^2O^2$ et $Rb^2O^3$.

## II. — Protoxyde de rubidium.

*Préparation.* — La préparation du protoxyde de rubidium s'effectue en principe comme celle du protoxyde de cæsium. Cependant l'emploi d'une nacelle d'argent n'est pas ici avantageux. La solution d'oxyde dans le rubidium grimpe très facilement sur les parois métalliques, et, si l'on n'élève pas rapidement la température, de manière à obtenir en quelques minutes la volatilisation de la plus grande partie du métal, le contenu de la nacelle déborde et se répand dans le tube. Si l'on chauffe très vite pour éviter cet inconvénient, on obtient une masse d'oxyde solide emprisonnant une certaine quantité de métal qui est extrêmement lente à sublimer : il faut chauffer plusieurs jours à 300°. Enfin l'oxyde, qui a pris trop rapidement l'état solide, n'est pas nettement cristallisé. On arrive à de bien meilleurs résultats en supprimant la nacelle et effectuant l'oxydation du rubidium dans le tube de verre lui-même. En portant ensuite l'extrémité corres-

pondante du tube à 160° ou 180°, on obtient en peu de temps la distillation du métal en excès, et le protoxyde reste sous la forme de cristaux octaédriques atteignant facilement $1^{mm}$ ou $2^{mm}$ de côté.

Comme le cæsium, le rubidium possède encore une tension de vapeur sensible à la température ordinaire, et le protoxyde, préparé depuis quelques jours et laissé dans le tube où s'est sublimé le métal, en absorbe peu à peu la vapeur, en reprenant la teinte rouge mordoré à éclat métallique des solutions d'oxyde dans le rubidium. Il suffit, du reste, d'une nouvelle chauffe de quelques heures à 60° pour resublimer le métal absorbé et rendre à l'oxyde sa transparence, qu'il conserve indéfiniment dans le vide à l'abri des vapeurs de métal.

*Propriétés physiques.* — Le protoxyde de rubidium se présente sous la forme de cristaux transparents, d'apparence octaédriques, souvent très nets, d'un jaune très pâle à la température ordinaire. Leur couleur se fonce à chaud. A 200°, ils sont jaune d'or. En chauffant davantage, ils deviennent rougeâtres, mais vers 400° l'oxyde se décompose avec sublimation de rubidium.

La densité du protoxyde de rubidium, prise dans le toluène et rapportée à l'eau à 0°, est de 3,72.

*Analyse.* — L'analyse de ce protoxyde a été faite en le laissant s'hydrater à l'air, puis le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et dosant le métal à l'état de chlorure. On a mesuré également le volume d'oxygène absorbé pendant la préparation :

1° Un poids de $0^{g},1855$ de protoxyde, préparé dans une nacelle d'argent, a donné $0^{g},2395$ de RbCl;

2° Un poids de $0^{g},1230$ de protoxyde, préparé dans un tube de verre avec $7^{cm^3},6$ d'oxygène (mesurés à 19°, $770^{mm}$), a donné $0^{g},1600$ de RbCl.

On en déduit : oxygène 8,37 pour 100 au lieu de 8,55; Rb 91,34 et 91,87 au lieu de 91,44.

Le tube de verre ne présente pas trace d'attaque et la solution de l'oxyde ne contient pas de silice.

*Propriétés chimiques.* — Les propriétés chimiques du protoxyde de rubidium sont absolument les mêmes que celles du protoxyde de cæsium. C'est ainsi que l'hydrogène ne réagit pas à froid, mais est absorbé vers 250° en donnant une matière blanche qui se sublime partiellement. Quand l'absorption est terminée, si l'on fait le vide dans l'appareil après refroidissement, puis que l'on chauffe de nouveau vers 300°, on voit se produire un anneau métallique de rubidium sublimé en même temps que se dégage de l'hydrogène. Il s'est donc produit d'abord un mélange d'hydrate et d'hydrure de rubidium, et ce dernier s'est dissocié dans la suite avec mise en liberté de métal et départ d'hydrogène :

$$Cs^2O + H = CsOH + CsH,$$
$$CsH \quad = Cs + H.$$

Le protoxyde de rubidium est attaqué par le fluor avec incandescence en chauffant légèrement. Le chlore réagit également dans les mêmes conditions. L'iode, le soufre se comportent comme avec le protoxyde de cæsium. De même l'ammoniac liquéfié, qui se colore d'abord en bleu au contact de cet oxyde, et laisse finalement un précipité blanc insoluble d'hydrate et une solution qui, par évaporation, laisse déposer des cristaux d'amidure. Il s'est donc produit les deux réactions successives

$$2Rb^2O + 2AzH^3 = 2RbAzH^3 + Rb^2O^2$$

et

$$Rb^2O^2 + 2RbAzH^3 = 2RbOH + 2RbAzH^2,$$

de sorte que l'action définitive de l'ammoniac peut être représentée par

$$Rb^2O + AzH^3 = RbOH + RbAzH^2.$$

Cette équation est vérifiée en prenant le rapport

$$\frac{\text{alcalinité totale}}{\text{ammoniac fixé}}$$

de l'alcalinité de la solution aqueuse du résidu de la réaction au nombre de molécules d'ammoniac fixé, mesuré par l'augmentation de poids du tube. Ce rapport a été trouvé dans une expérience égal à 3,15 au lieu de la valeur 3,00 théorique.

Ainsi j'ai pu préparer du protoxyde de rubidium par le même procédé qui m'avait permis d'obtenir le protoxyde de cæsium. Il se présente en cristaux très nets, d'apparence octaédriques, d'un jaune très pâle à la température ordinaire, d'un jaune d'or à 250°. Ses propriétés chimiques sont absolument semblables à celles de $Cs^2O$.

## III. — Oxydes supérieurs de rubidium.

L'étude des oxydes supérieurs que donne l'action de l'oxygène sur le rubidium a été faite avec le même dispositif que pour le cæsium. J'ai montré plus haut que l'oxydation du rubidium-ammonium ne permettait d'obtenir que le bioxyde $Rb^2O^2$ et le tétroxyde $Rb^2O^4$, sans qu'il fût possible de constater la formation de l'oxyde intermédiaire $Rb^2O^3$ dont les analogies du rubidium avec le cæsium devaient faire soupçonner l'existence. Cette existence se trouve définitivement démontrée par les expériences suivantes.

*Bioxyde* $Rb^2O^2$. — En combinant le métal avec la quantité d'oxygène calculée pour la formule $Rb^2O^2$, chauffant la masse jusqu'à fusion dans une nacelle d'aluminium (vers 600°) et laissant refroidir, on obtient une matière cristallisée, d'un blanc jaunâtre pâle, ressemblant beaucoup au bioxyde de cæsium préparé dans les mêmes

conditions. J'ai déterminé la densité de cet oxyde, prise dans le toluène et rapportée à l'eau distillée à 0°. Elle est de 3,65.

*Trioxyde* $Rb^2O^3$. — Si l'on augmente le volume d'oxygène réagissant, on voit la couleur de la masse solidifiée devenir de plus en plus foncée et arriver rapidement au noir intense. Puis, pour des proportions d'oxygène encore plus fortes, on retrouve une teinte brune, qui devient jaune pour l'oxyde au maximum $Rb^2O^4$. Ainsi, entre le bioxyde blanc jaunâtre $Rb^2O^2$ et le tétroxyde jaune $Rb^2O^4$, on obtient une masse noire. Cette teinte noire ne peut évidemment provenir d'un mélange de bioxyde et de peroxyde. Elle démontre donc l'existence d'une combinaison intermédiaire bien définie. Quelle est la formule exacte de cet oxyde intermédaire, c'est ce qu'il est assez malaisé de préciser, par la raison que déjà une faible suroxydation du bioxyde, ou une légère proportion d'oxygène manquant au peroxyde, suffisent pour provoquer la teinte foncée de la masse. Le maximum de coloration, correspondant au noir absolu, ne peut être dès lors déterminé avec précision. Cependant, si l'on remarque que, d'une part le cæsium, comme je l'ai montré plus haut, d'autre part le potassium, suivant les expériences de M. Joannis (¹), possèdent également un trioxyde, on est conduit par analogie à prendre la même formule pour le rubidium. Cette formule se trouve du reste vérifiée par l'étude du produit de la dissociation du peroxyde de $Rb^2O^4$, comme on va le voir plus bas.

L'oxyde $Rb^2O^3$ préparé synthétiquement est d'un noir mat, même à froid et sous une faible épaisseur; son point de fusion, déterminé au moyen d'un couple thermoélectrique, est d'environ 470°. Sa densité, prise dans le toluène et rapportée à l'eau à 0°, est de 3,53.

---

(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1370.

L'eau le décompose immédiatement avec dégagement d'oxygène et formation d'eau oxygénée.

*Tétroxyde* $Rb^2O^4$. — Le tétroxyde $Rb^2O^4$ se prépare facilement, puisqu'il constitue le terme ultime de l'oxydation directe du rubidium. La fin de cette réaction est très lente. Elle se produit le mieux en maintenant l'oxyde à une température un peu inférieure à son point de fusion, dans une atmosphère d'oxygène à la pression atmosphérique, jusqu'à ce que l'absorption soit terminée. On obtient de cette manière une masse brune à chaud, jaune clair à froid, de texture cristalline, et qui constitue le peroxyde pur.

Son point de fusion, dans une atmosphère d'oxygène à la pression atmosphérique, est compris entre 600° et 650°. A cette température c'est un liquide brun noir qui se solidifie en une masse brune, devenant à froid d'un jaune plus clair que le tétroxyde de cæsium.

Il n'en est pas de même si l'on fond le peroxyde et qu'on le laisse refroidir dans le vide. On obtient alors une masse d'un brun foncé, et non plus jaune. C'est que, contrairement à l'assertion d'Erdmann et Köthner ([1]), le peroxyde de rubidium se dissocie très facilement quand on le chauffe. Le dégagement d'oxygène, dans le vide de la trompe à mercure, est déjà très net à 500°, c'est-à-dire bien au-dessous de son point de fusion. Vers 600°, la pression de l'oxygène dégagé est d'environ $3^{cm}$. Cette pression n'est du reste pas constante, car, dès que la dissociation du peroxyde est commencée, son point de fusion s'abaisse, et le contenu de la nacelle, une fois fondu, cesse d'avoir une tension fixe de dissociation. Mais le phénomène est nettement réversible, et une certaine quantité d'oxygène, introduite dans l'appareil, est rapidement absorbée jusqu'à une pression de quelques centimètres.

---

([1]) ERDMANN et KÖTHNER, *loc. cit.*

En maintenant le contenu de la nacelle vers 550°, tout en enlevant l'oxygène d'une manière continue au moyen de la trompe à mercure, on voit, au bout de quelques heures, le dégagement gazeux s'arrêter à peu près complètement. L'oxyde restant est noir, il se dissout dans l'eau avec dégagement d'oxygène et formation d'eau oxygénée, et sa composition répond à peu près exactement à la formule $Rb^2O^3$ (trouvé : Rb pour 100, 77,65 au lieu de 78,08). Il se produit en même temps une attaque de la nacelle, assez faible du reste, et une volatilisation notable de trioxyde, qui vient se déposer sur le tube de verre et s'y décompose en dégageant son oxygène actif; cette volatilisation, qui devient très rapide au-dessus de 600°, ne permet pas de voir si le trioxyde $Rb^2O^3$ se dissocie à son tour à une température convenable.

*En résumé,* l'oxydation directe du rubidium permet de préparer les trois oxydes $Rb^2O^2$, $Rb^2O^3$, $Rb^2O^4$, analogues aux oxydes supérieurs du cæsium. L'existence du trioxyde $Rb^2O^3$ se trouve démontrée à la fois par l'étude des changements de propriétés physiques qui accompagnent l'oxydation progressive du métal entre les termes $Rb^2O^2$ et $Rb^2O^4$, et par l'analyse du produit de la dissociation du peroxyde $Rb^2O^4$ sous l'action de la chaleur.

---

## TROISIÈME PARTIE.

### OXYDES DE POTASSIUM.

---

*Historique.* — Les oxydes supérieurs de potassium ont été l'objet d'un très grand nombre de travaux. Gay-Lussac et Thénard [1] parlent d'un sous-oxyde qui se

[1] GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physicochimiques*, t. I, 1811, p. 125.

formerait par oxydation incomplète du métal; ils préparent aussi le peroxyde par combustion du potassium dans l'oxygène, et lui donnent pour formule $K^2O^3$. Vernon-Harcourt (1) décrit avec beaucoup de soin les phénomènes de l'oxydation directe du potassium. Il détermine la véritable formule du peroxyde, $K^2O^4$, et entrevoit l'existence d'un autre oxyde $K^2O^2$. Ces expériences ont été reprises plus récemment par Holt et Sims (2), qui confirment l'existence du peroxyde $K^2O^4$ et montrent l'impossibilité d'observer dans l'oxydation du potassium des oxydes inférieurs bien définis. Ils parviennent à préparer un trioxyde $K^2O^3$ en effectuant la combustion du métal alcalin dans le protoxyde d'azote.

Carrington-Bolton (3), en oxydant le potassium par l'azotate de potasse fondu, obtient également le peroxyde $K^2O^4$.

C'est encore ce même peroxyde qui se produit quand on évapore une solution de potasse (4) dans de l'eau oxygénée, en même temps qu'une combinaison blanche de formule $K^2O^2, 2H^2O^2$ ou $K^2O^4, 2H^2O$.

Aussi l'existence d'oxydes supérieurs moins oxygénés que le tétroxyde n'a-t-elle été démontrée d'une manière bien nette que par M. Joannis qui, au cours de ses recherches remarquables sur les métaux-ammoniums (5), a préparé, en oxydant le potassammonium, les trois oxydes $K^2O^2$, $K^2O^3$, $K^2O^4$.

En revanche, le protoxyde de potassium n'avait jamais été préparé dans un état de pureté satisfaisant. La réac-

---

(1) VERNON-HARCOURT, *J. chem. Soc.*, t. XIV, 1861, p. 267.

(2) HOLT et SIMS, *Chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 440.

(3) CARRINGTON-BOLTON, *Chem. News*, t. LIII, 1886, p. 289.

(4) SCHÖNE, *Liebigs Annalen*, t. CXCII, 1878, p. 257, et CXCIII, 1878, p. 241.

(5) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1370; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. VII, 1906, p. 5.

tion

$$KOH + K = K^2O + H,$$

indiquée par Davy et répétée par différents expérimentateurs, entre autres Karsten (1) qui prit avec soin la densité du produit ainsi obtenu, ne peut donner, d'après Beketoff (2), qu'un mélange de potasse et de métal, puisque inversement l'hydrogène réduit le protoxyde de potassium pour donner du métal et de l'hydrate de potasse. Mais le protoxyde qui servait aux recherches de Beketoff était lui-même très impur. Il était obtenu (3) en calcinant un mélange de protoxyde de potassium, de potassium métallique et de poudre d'argent dans un creuset d'argent. Il contenait donc une très forte proportion d'argent (70 pour 100 dans un échantillon, 34 pour 100 dans un autre). D'après Vernon-Harcourt (4), et contrairement aux observations de Davy, le peroxyde de potassium, calciné seul dans une nacelle d'argent, ne donne pas de protoxyde $K^2O$, mais un mélange de cet oxyde avec de l'oxyde d'argent, ou peut-être (Beketoff) une combinaison double K—O—Ag.

Mentionnons deux brevets de la *Badische Anilin und Soda Fabrick* (5) décrivant la préparation du protoxyde $K^2O$ en traitant le potassium par les quantités d'azotate ou d'azotite de potasse théoriquement nécessaires pour les équations :

$$5K + KAzO^3 = 3K^2O + Az,$$
$$3K + KAzO^2 = 2K^2O + Az.$$

Ces procédés ne peuvent évidemment pas se prêter à la préparation d'oxydes chimiquement purs.

(1) KARSTEN, *Jahrbuch Chem. Phys. Schweiz.*, t. LXV, 1823, p. 419.
(2) BEKETOFF, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVII, 1882, p. 491.
(3) BEKETOFF, *Bull. Ac. Saint-Pétersbourg*, t. XXXII, 1888, p. 186.
(4) VERNON-HARCOURT, *loc. cit.*
(5) *Badische Anilin und Soda Fabrick*, D.R.P. 142467 (*Chem. Centr. Bl.*, t. II, 1903, p. 77). — D.R.P. 143216 (*Ibid.*, t. II, 1903, p. 269).

Les différents travaux énumérés démontrent nettement l'existence des trois oxydes $K^2O^4$, $K^2O^3$ et $K^2O^2$. Mais l'oxyde $K^2O$ méritait d'être étudié définitivement; aussi ai-je appliqué à sa préparation la méthode qui m'avait permis d'obtenir les protoxydes de rubidium et de cæsium. En même temps, j'ai tenu à répéter les expériences de M. Joannis sur l'oxydation de potassammonium, de manière à pouvoir comparer la série des oxydes supérieurs des trois métaux si voisins : potassium, rubidium et cæsium. Le potassium qui m'a servi dans ces expériences était du métal commercial dont j'avais vérifié la pureté par un examen spectroscopique. Il ne contenait que des quantités très faibles de sodium. Chaque prise d'échantillon était débarrassée, sous l'huile de naphte, avec un canif, de la croûte d'oxyde qui la recouvrait, lavée à l'éther de pétrole et fondue dans un courant d'acide carbonique dans un entonnoir à pointe effilée, comme pour le rubidium et le cæsium.

## CHAPITRE I.

### OXYDATION DU POTASSAMMONIUM.

Les expériences de M. Joannis, que j'ai répétées avec ce métal, donnent des résultats en tous points comparables à ceux du cæsium-ammonium. En particulier, on voit très nettement le précipité blanc de bioxyde produit pendant la décoloration de la solution se transformer sous l'action d'un excès d'oxygène en une matière rouge brique, qui est le trioxyde et qui devient finalement jaune clair en absorbant une nouvelle quantité de ce gaz. Le rubidium est donc le seul de ces trois métaux dont on n'aperçoive pas dans ces réactions la formation du trioxyde. Le trioxyde de potassium, rouge brique tant qu'il est en solution dans l'ammoniac, devient jaune foncé à sec. Il est

donc moins fortement coloré que le trioxyde de cæsium, qui est brun chocolat dans l'ammoniac ou brun clair à sec. Le peroxyde $K^2O^4$ est également d'un jaune plus clair que le peroxyde de cæsium. Mais en somme les trois métaux sont tout à fait comparables au point de vue de l'aspect de leurs bioxydes et de leurs peroxydes obtenus à partir des métaux-ammoniums.

*Oxydation lente.* — J'ai également constaté, avec le potassium comme avec les métaux précédemment étudiés, la nécessité où l'on est, si l'on veut préparer des oxydes à peu près purs, d'oxyder le plus rapidement possible le métal-ammonium, en s'aidant d'une agitation énergique. Le bioxyde de potassium préparé lentement détone lorsqu'on le chauffe dans le vide, avec projection de potassium métallique et dégagement d'azote. Cette propriété, que ne possède plus le bioxyde préparé rapidement, s'explique, comme pour le rubidium et le cæsium, par une réaction secondaire entre le bioxyde et le métal-ammonium en excès, l'amidure produit formant, avec le bioxyde non décomposé, un mélange détonant lorsqu'on le chauffe. Les oxydes supérieurs $K^2O^3$ et $K^2O^4$, préparés à partir d'un bioxyde impur, contiennent de l'azotite et de l'azotate de potassium, produits d'oxydation de l'amidure.

## CHAPITRE II.

### Action de l'oxygène sur le potassium.

#### PROTOXYDE DE POTASSIUM.

*Préparation.* — La préparation de cet oxyde s'effectue facilement dans un tube de verre, sans nacelle. Le métal, introduit dans ce tube par fusion dans un courant de gaz carbonique, n'est pas attaqué par l'oxygène, même en le chauffant jusqu'à son point de fusion, grâce à un très léger

voile d'oxyde (¹). En chauffant un peu plus énergiquement, ce voile s'épaissit, puis commence à noircir; mais l'absorption de l'oxygène est encore insignifiante. A ce moment il suffit de secouer brusquement le tube de manière à briser la couche superficielle d'oxyde et à mettre le métal à nu en un point. L'oxygène est alors immédiatement absorbé, et il y aurait même inflammation et rupture du tube, ou tout au moins attaque du verre, si la pression dans l'appareil était supérieure à $3^{cm}$ ou $4^{cm}$ de mercure. Avec ces précautions, l'oxydation, dès qu'elle est commencée, se produit régulièrement, et l'oxygène est complètement absorbé à mesure qu'il pénètre dans l'appareil. L'oxyde qui se forme est constamment mouillé par du métal brillant qui grimpe avec rapidité et semble se porter au-devant de l'oxygène arrivant par l'autre extrémité du tube. Ce mélange de métal et d'oxyde donne des arborescences et des végétations en forme de choux-fleurs d'un blanc d'argent. On n'observe à aucun moment la coloration rouge des solutions d'oxydes dans le rubidium ou le cæsium. Il est vrai que le protoxyde de potassium est très peu soluble dans le potassium.

On arrête l'oxydation avant que la masse n'ait perdu son éclat métallique, on scelle le tube après un bon vide à la trompe à mercure, et on le porte pour la sublimation du métal dans un bloc chauffé vers 250°-300°. Cette sublimation est très rapide; elle est terminée en quelques heures, sans que le verre soit attaqué par l'oxyde ou par les vapeurs du métal.

*Analyse.* — La composition du protoxyde de potassium a été vérifiée en dosant le métal à l'état de chlorure et en mesurant le volume d'oxygène absorbé pendant la

---

(¹) Le métal parfaitement décapé, obtenu par volatilisation dans le vide, n'est pas non plus attaqué à la température ordinaire par l'oxygène, si celui-ci est complètement desséché.

préparation. On a ainsi trouvé pour $0^g,1970$ d'oxyde préparé dans un tube de verre : $KCl = 0^g,3105$; $O = 24^{cm^3},8$ à 20° et 775mm; d'où $K = 82,48$ pour 100; $O = 17,10$. Dans une nacelle d'argent, pour $0^g,1725$ d'oxyde : $KCl = 0^g,2730$; $O = 22^{cm^3}$ à 22° et 760mm; d'où $K = 82,78$ pour 100; $O = 16,82$. La formule $K^2O$ exige $K = 82,98$; $O = 17,02$ pour 100. Quand on fait la préparation dans une nacelle d'argent, il y a presque toujours une légère attaque; le verre n'est pas du tout attaqué si le potassium a été introduit autant que possible à l'abri de l'humidité et si l'on n'a pas laissé la température s'élever trop pendant l'oxydation du métal.

*Propriétés physiques.* — Le protoxyde ainsi obtenu forme une masse mamelonnée, d'un blanc légèrement jaunâtre à froid, jaune citron à 250°. Il est très peu soluble dans le potassium métallique. Aussi ne se présente-t-il pas en gros cristaux comme les oxydes de rubidium ou de cæsium. Cependant, en le préparant en présence d'un grand excès de métal, on parvient à obtenir de petits cristaux transparents très nets en forme de cubes ou d'octaèdres.

La densité de ce protoxyde est de 2,32 à 0°.

*Propriétés chimiques.* — Chauffé vers 350°-400°, il se décompose sans fondre avec sublimation de potassium métallique.

Exposé à l'air, il en attire rapidement l'humidité et l'acide carbonique. Projeté dans l'eau, il s'y combine en produisant le bruit d'un fer rouge, avec incandescence et projections de liquide. En revanche, dans l'alcool absolu ou même dans l'alcool à 95°, la dissolution s'effectue lentement et sans bruit.

*Hydrogène.* — L'hydrogène ne le réduit pas à la température ordinaire. L'absorption de ce gaz ne commence à devenir sensible que vers 180°; elle est assez rapide vers 250°. Le contenu du tube devient blanc. Une fois

la réaction terminée, si l'on chauffe à 300° dans le vide, on voit se produire une sublimation de potassium et un dégagement d'hydrogène pur. L'hydrogène réduit donc le protoxyde de potassium avec formation d'hydrate et d'hydrure: ce dernier, dissociable dans le vide à 300°, comme l'a montré H. Moissan, se décompose en ses éléments.

*Halogènes.* — Le fluor est sans action sur le protoxyde de potassium à la température ordinaire. Mais la réaction se produit avec une flamme rouge si l'on chauffe vers 250°. Le chlore se comporte de même. Avec l'iode, il se produit en chauffant très légèrement une vive incandescence, sans dégagement gazeux. Le résidu repris par l'eau donne une solution incolore d'où les acides étendus précipitent de l'iode.

*Soufre.* — Le soufre réagit violemment vers sa température de fusion, avec incandescence. Il y a formation de sulfure et de sulfate.

*Ammoniac.* — L'ammoniac liquéfié donne avec le protoxyde de potassium la même réaction qu'avec les protoxydes de cæsium et de rubidium. Il se produit une coloration bleue très fugace et finalement une masse blanche, mélange de poudre amorphe et de cristaux transparents, qui traitée par l'eau donne de la potasse et de l'ammoniaque. Le protoxyde s'est d'abord dédoublé au contact de l'ammoniac en bioxyde et métal, et le potassammonium formé, réagissant sur le bioxyde, a donné finalement un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'amidure. Dans une expérience, l'augmentation de poids due à la fixation de l'ammoniac était de $0^g,0125$, correspondant à 0,735 millimolécule; d'autre part, l'alcalinité totale de la solution aqueuse du produit de la réaction correspondait à $21^{cm^3},6$ de liqueur décinormale. Le rapport $\frac{\text{ammoniac fixé}}{\text{alcalinité totale}}$ est donc de $\frac{21,6}{7,35} = 2,93$, ce qui cor-

respond à l'équation représentant la réaction définitive

$$Cs^2O + AzH^3 = CsOH + CsAzH^2,$$

qui exige pour ce rapport la valeur 3,00.

---

# QUATRIÈME PARTIE.

## OXYDES DE SODIUM.

---

*Historique.* — Les oxydes anhydres de sodium ont été l'objet d'un nombre encore plus considérable de travaux que les composés correspondants du potassium. Gay-Lussac et Thénard ([1]) admettaient l'existence d'un sous-oxyde, que M. de Forcrand ([2]) a préparé à peu près pur en brûlant incomplètement le métal dans l'oxygène et détachant la croûte superficielle formée. Le bioxyde $Na^2O^2$, entrevu par Gay-Lussac et Thénard, a été étudié avec soin par Vernon-Harcourt ([3]), puis par Holt et Sims ([4]). C'est maintenant un produit industriel ([5]). L'action de l'eau oxygénée sur la soude, ou des acides ou de l'alcool sur le bioxyde anhydre, conduit à du

---

([1]) Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1811, p. 150.

([2]) De Forcrand, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 364 et 514.

([3]) Vernon-Harcourt, *Journ. chem. Soc.*, t. XIV, 1861, p. 267.

([4]) Holt et Sims, *Journ. chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 440.

([5]) Castner, Brevet anglais 20003, 1891. — Prudhomme, *Monit. scient.*, 4e série, t. VI, 1892, p. 495 et 869. — Jaubert, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 35 et 86.

bioxyde hydraté [Fairley (1), Schöne (2)] ou à des hydrates de peroxydes de formules NaO(OH) [Tafel (3)] ou $Na^2H^4O^6$ [Schöne (4)]. L'oxydation du sodammonium, étudiée par M. Joannis (5), produit tout d'abord un oxyde ammoniacal complexe, l'hydrate de disodammonium $AzH^2Na^2.OH$, puis du bioxyde $Na^2O^2$, enfin du trioxyde $Na^2O^3$.

Le protoxyde $Na^2O$, que Davy (6) prétendait préparer en brûlant du métal dans l'oxygène, n'a été obtenu par Beketoff (7) qu'en combinant le sodium à la quantité théorique d'oxygène (8). L'étude de ce composé méritait donc d'être reprise, à la fois pour démontrer son existence comme composé défini et pour étudier ses propriétés.

## PROTOXYDE DE SODIUM.

*Préparation.* — Le protoxyde de sodium s'obtient comme celui de potassium, en opérant l'oxydation partielle du sodium directement dans un tube de verre. Comme avec le potassium, on constate la difficulté qu'il y a à commencer la réaction. Il faut chauffer le métal au-dessus de son point de fusion, puis mettre à nu une portion bien brillante de sa surface, en donnant à l'appareil une

(1) FAIRLEY, *Journ. chem. Soc.*, t. XXXI, 1877, p. 125.
(2) SCHÖNE, *Liebig's Annalen*, t. CXCIII, 1878, p. 241.
(3) TAFEL, *Berichte deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII, 1894, p. 817 et 2297.
(4) SCHÖNE, *loc. cit.*
(5) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1370; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. VII, 1906, p. 5.
(6) DAVY, *Trans. phil.*, 1810, p. 33, cité par Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1801, p. 133.
(7) BEKETOFF, *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. XIX, 1887, p. 1 et 57.
(8) Un brevet de la *Basler Chemische Fabrick* mentionne la préparation de l'oxyde $Na^2O$ en réduisant le bioxyde $Na^2O^2$ par le sodium en présence de quelques centièmes de soude caustique, qui favorise la réaction (*Chem. centr. Bl.*, t. I, 1904, p. 553).

brusque secousse. Il faut également éviter de faire réagir à la fois un trop grand volume d'oxygène, ce qui provoquerait une élévation considérable de la température amenant le bris du tube ou en tous cas l'attaque du verre. Avec ces précautions la réaction, une fois commencée, se poursuit d'elle-même très facilement et régulièrement. Le métal foisonne beaucoup, sa surface se couvre d'aspérités, il se forme une masse de plus en plus volumineuse d'oxyde, visiblement très peu soluble dans le métal qui grimpe constamment à sa surface et la mouille complètement, lui donnant une couleur blanche d'argent mat. En arrêtant la réaction tant que l'oxyde est encore baigné par le métal en excès, et portant à 250°-300° la partie correspondante du tube après y avoir fait le vide complet à la trompe, on arrive à distiller le sodium qui vient peu à peu se réunir en grosses gouttes dans l'extrémité non chauffée du tube. Cette sublimation est plus difficile que celle des autres alcalins. Elle est d'autant plus lente que l'espace qui sépare l'extrémité chauffée du tube de la partie non chauffée est plus considérable, ce qui est en accord avec les expériences de Wood (¹) établissant l'extraordinaire viscosité de la vapeur de sodium. Cette viscosité se retrouve d'ailleurs, bien qu'à un degré moindre, chez les vapeurs des autres métaux alcalins. C'est ainsi que dans certaines préparations de protoxydes de rubidium ou de potassium, dans lesquelles j'avais étranglé en son milieu le tube laboratoire, de manière à pouvoir le sceller après l'expérience, le passage de la vapeur métallique à travers cet étranglement, dont le diamètre était cependant de $2^{mm}$ ou $3^{mm}$, ne se faisait plus qu'avec une extrême lenteur.

La vapeur de sodium présente encore l'inconvénient de colorer peu à peu le verre en brun, sauf aux points en contact avec le protoxyde.

---

(¹) Wood, *Philos. Magazine*, 6ᵉ série, t. VIII, 1904, p. 293.

*Propriétés physiques.* — Le protoxyde de sodium est un corps d'un blanc pur à froid, d'un blanc jaunâtre à chaud, d'aspect pulvérulent. On aperçoit cependant, en examinant au microscope les points du tube où s'est effectuée la distillation de l'excès de métal alcalin, de petits cristaux très nets, en forme d'octaèdres ou de lamelles hexagonales, qui montrent que cet oxyde est encore légèrement soluble dans le sodium. Sa densité, prise dans le toluène et rapportée à l'eau à 0°, est de 2,27.

*Analyse.* — Un échantillon pesant $0^{g},1100$, préparé à l'aide de $20^{cm^3},9$ d'oxygène (mesurés à 16° et à $748^{mm}$), a donné après dissolution dans l'acide chlorhydrique un poids de 0,2085 de NaCl, ce qui correspond à Na = 74,50 pour 100; O = 25,36. La formule $Na^2O$ exige Na = 74,20; O = 25,80.

*Propriétés chimiques.* — *Hydrogène.* — Le protoxyde de sodium est facilement réduit par l'hydrogène, qui est absorbé dès la température de 170°-180°. En chauffant ensuite dans le vide vers 300° la matière blanche obtenue, il se dégage de l'hydrogène pur en même temps que se condense dans la partie non chauffée de l'appareil un anneau de sodium sublimé. Il s'est donc formé tout d'abord, comme avec les autres protoxydes alcalins, un mélange d'hydrate et d'hydrure, ce dernier se dissociant quand on le chauffe dans le vide, ainsi que l'a montré H. Moissan [1].

Le fluor réagit sur le protoxyde de sodium légèrement chauffé avec une flamme rougeâtre. L'iode produit également, dans le vide, en chauffant légèrement, une vive réaction avec incandescence et formation d'une masse fondue blanchâtre, soluble intégralement dans l'eau, et d'où les acides dilués précipitent de l'iode. Le soufre donne aussi une incandescence avec formation de sulfate et des polysulfures.

---

[1] H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 71.

*Eau.* — Le protoxyde de sodium se combine également à l'eau avec violence, il y a toujours incandescence et projection de liquide.

*Ammoniac.* — L'ammoniac liquéfié réagit bien plus lentement que sur les autres protoxydes. Un tube à robinet, ayant contenu du protoxyde de sodium et de l'ammoniac vers — 50° pendant une demi-heure, et repesé après volatilisation de l'ammoniac, n'avait pas varié de poids d'une manière sensible. En enfermant le protoxyde avec l'ammoniac dans un tube scellé, conservé ensuite 12 jours à la température ordinaire, on observe la formation lente sur les parois de cristaux transparents, fortement biréfringents. Il reste au fond du tube une matière blanche d'apparence amorphe. Le contenu du tube, débarrassé d'ammoniac et repris par l'eau, donne une solution ammoniacale, dont l'alcalinité totale, rapportée à l'alcalinité de l'ammoniaque obtenue par distillation de ce même liquide avec la soude, donne le chiffre 3,61. La réaction

$$AzH^3 + Na^2O = NaOH + NaAzH^2,$$

analogue à celle obtenue pour les autres protoxydes, correspondant au chiffre 3, on voit que la fixation de l'ammoniac n'était pas encore complète après 12 jours.

## CONCLUSIONS.

Après avoir étudié les uns après les autres les métaux alcalins, il m'a paru préférable, pour résumer les résultats nouveaux acquis au cours de ce travail, de suivre une marche différente et de comparer entre elles les propriétés analogues ou les combinaisons correspondantes de ces métaux. Ce mode d'exposition permettra de mieux grouper les faits, et en même temps de montrer les ressemblances

profondes qui rapprochent du potassium le rubidium et le cæsium.

*Action de l'oxygène.* — J'ai montré que l'oxydation des métaux alcalins est d'autant plus facile que l'oxygène est humide, et d'autre part que la surface du métal est plus propre. J'ai pu préparer des échantillons de ces métaux rigoureusement exempts de toute altération superficielle, en opérant leur distillation dans le vide de la trompe à mercure. J'ai montré que dans ces conditions, et avec l'oxygène conservé pendant plusieurs semaines sur de l'anhydride phosphorique, le rubidium et le cæsium étaient attaqués immédiatement à la température ordinaire, tandis que le potassium pouvait être conservé indéfiniment sans altération. Avec le cæsium en particulier, on obtient une oxydation immédiate même avec de l'oxygène sous une pression de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de millimètre de mercure. En abaissant la température, la réaction devient de moins en moins facile, et à $-80°$ elle ne se produit plus qu'avec une extrême lenteur.

*Protoxydes alcalins.* — Les protoxydes alcalins n'avaient jamais été préparés à l'état de pureté. On pouvait même avoir quelques doutes sur leur existence en tant que composés définis. Je suis parvenu à les obtenir parfaitement purs et bien cristallisés en chauffant dans le vide les métaux alcalins correspondants, incomplètement oxydés. L'excès de métal se sublime et l'oxyde, primitivement dissous, au moins en partie, prend la forme cristalline. Les oxydes de cæsium et de rubidium sont très solubles dans les métaux correspondants. Aussi les obtient-on finalement en assez gros cristaux, tandis que l'oxyde de potassium et surtout celui de sodium, bien moins solubles, ne se déposent qu'en cristaux microscopiques, mais cependant très nets.

Le *protoxyde de cæsium* est d'un beau rouge orangé à la température ordinaire. Il devient plus foncé à chaud, et

presque noir à 300°, tandis qu'à — 180° sa couleur passe au jaune pâle. Cette couleur jaune pâle est celle que présente le *protoxyde de rubidium* à la température ordinaire, tandis qu'à 200° il devient jaune doré. Le *protoxyde de potassium* est blanc à 15°, jaune à 300°. Celui *de sodium* est blanc ou très légèrement jaunâtre à 300°. La coloration des oxydes devient donc de plus en plus intense à mesure que la température s'élève, et à mesure qu'augmente le poids atomique du métal.

Les densités augmentent aussi en même temps que le poids moléculaire, avec les valeurs 2,25, 2,31, 3,72 et 4,36 (¹).

Les protoxydes alcalins ne sont pas stables à haute température. Chauffés dans le vide vers 400°, ils donnent lieu à une volatilisation de métal. Le dédoublement se produit, même à froid, avec l'ammoniac liquéfié. Mais le bioxyde alcalin et le métal-ammonium qui résultent de cette décomposition réagissent à leur tour l'un sur l'autre, et l'on obtient finalement un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'amidure. Ce dédoublement permet de comprendre comment l'oxydation des métaux-ammoniums ne donne pas, comme on aurait pu s'y attendre, les protoxydes alcalins, puisque ceux-ci ne sont pas stables en présence d'ammoniac. L'action de l'hydrogène, qui réduit les métaux alcalins avec formation d'hydrate et d'hydrure, pourrait aussi s'expliquer par un dédoublement préalable du même genre.

*Action de l'oxygène sur les métaux-ammoniums.* — Cette réaction n'avait été étudiée, par M. Joannis, qu'avec le sodium et le potassium. J'ai montré que l'oxygène donne avec le cæsium exactement les mêmes phénomènes qu'avec le potassium : il se produit successivement le

(¹) Par suite d'une erreur de calcul, j'ai indiqué dans une Note préliminaire, pour la densité du protoxyde de cæsium, le nombre 4,78 *au lieu de* 4,36 (*Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 753).

*bioxyde* $Cs^2O^2$, blanc rosé, le *trioxyde* $Cs^2O^3$, brun chocolat, et le *peroxyde* $Cs^2O^4$, jaune serin. Avec le rubidium on obtient de la même façon le *bioxyde* $Rb^2O^2$, blanc rosé, et le peroxyde $Rb^2O^4$, jaune; mais on n'observe pas de coloration intermédiaire plus foncée. C'est là pour le rubidium une anomalie, car avec le potassium on retrouve le trioxyde $K^2O^3$ rouge brique clair.

Les oxydes ainsi obtenus sont sensiblement purs à la condition qu'on ait opéré très rapidement la décoloration du métal-ammonium. Sinon, le bioxyde formé tout d'abord réagit sur le métal-ammonium en excès en donnant un mélange d'hydrate et d'amidure, ce qui explique les propriétés explosives des bioxydes préparés lentement. Les trioxydes ou tétroxydes obtenus par oxydation lente sont également mélangés d'une forte proportion d'azotite et d'azotate, provenant de l'oxydation ultérieure de l'amidure formé au début.

J'ai été conduit, pour expliquer ces réactions secondaires, à préparer l'*amidure de cæsium,* qui n'avait jamais été étudié. Je l'ai obtenu soit par décomposition spontanée du cæsium-ammonium à la température ordinaire, soit par action de l'ammoniac sur le cæsium à 120°. J'ai montré que cet amidure est très soluble dans l'ammoniac et que cette solution absorbe rapidement l'oxygène sec en produisant un mélange d'hydrate et d'azotite de cæsium, avec un peu d'azotate. Les amidures de rubidium et de potassium se comportent de la même manière.

L'*action des amines primaires sur le cæsium* est comparable à l'action de l'ammoniac :

La *méthylamine* donne une solution bleu foncé contenant évidemment un méthylammonium; mais ce corps, bien moins stable que le cæsium-ammonium, se décompose en quelques minutes avec départ d'hydrogène et formation de *méthylamidure* $CH^3AzHCs$. C'est le premier exemple d'un dérivé alcalin d'une amine grasse,

bien défini et cristallisé. Il est, du reste, très instable et fait explosion quand on le chauffe avec formation de cyanure de cæsium et d'hydrogène.

J'ai pu préparer d'une manière analogue l'*éthylamidure* et l'*isobutylamidure* de cæsium. Ces corps, surtout le dernier, sont plus stables que le méthylamidure. Tous trois sont décomposés par l'eau avec formation d'hydrate et d'amine libre. Ils peuvent, en outre, se transformer les uns dans les autres, et en amidure, par l'action d'un excès suffisant des amines correspondantes ou de l'ammoniac. Les réactions inverses sont également possibles, de sorte que le mélange d'une amine primaire avec une autre ou de l'ammoniac, en quantités comparables, donnerait lieu, vis-à-vis du cæsium, à des phénomènes d'équilibre.

Enfin j'ai préparé, par combinaison directe du métal et de l'oxygène, les oxydes supérieurs du cæsium et du rubidium, déjà obtenus en milieu ammoniacal et j'ai étudié quelques-unes de leurs propriétés physiques et chimiques. J'ai pu en outre, par ce moyen, isoler le *trioxyde de rubidium* $Rb^2O^3$, dont l'oxydation du métal-ammonium n'avait pu démontrer nettement l'existence.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

# SUR L'HYDROLYSE DES ACÉTONES PAR LA LUMIÈRE;

PAR MM. G. CIAMICIAN ET P. SILBER.

Dès l'année 1903 (1) nous avons déterminé comment la lumière du soleil provoque l'hydrolyse de l'acétone en conduisant à la formation de l'acide acétique et du méthane :

$$CH^3.CO.CH^3 + H^2O = CH^4 + CH^3COOH.$$

Cette singulière réaction, dont on ne trouve pas la correspondante dans la littérature chimique, devait être plus profondément étudiée et étendue aux autres corps à fonction cétonique. Parmi les nombreuses recherches que nous avons entreprises sur ce sujet, nous choisissons celles qui, dès maintenant, nous semblent les plus complètes.

*Hydrolyse de la méthyléthylacétone.* — Si la réaction découverte par nous était une réaction de caractère général, il devait être possible de l'étendre aux homologues supérieurs de l'acétone; c'est ce que nous avons vérifié. La méthyléthylacétone s'hydrolyse sous l'action de la lumière d'une façon analogue à l'acétone, en donnant de l'acide acétique et de l'éthane :

$$CH^3.CH^2.CO.CH^3 + H^2O = CH^3.CH^3 + CH^3.COOH.$$

Cette expérience a été exécutée de la façon suivante : Dans un ballon scellé à la lampe, on a exposé pendant plusieurs mois, particulièrement pendant l'été, une so-

(1) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. XXXIII, 1903, p. 1583.

lution de $100^g$ de méthyléthylacétone dans $1^l$ d'eau bouillie privée d'air et d'anhydride carbonique. Après l'exposition au soleil on distinguait dans le liquide incolore quelques gouttes d'une matière huileuse, épaisse, jaune foncé. Le ballon a été ouvert afin de recueillir sur la potasse le gaz qui se dégageait spontanément; on en a recueilli $1^l$ environ. En chauffant au bain-marie, il s'est encore dégagé du gaz qui a été mis à part.

Les gaz ont été analysés avec soin, traités dans l'appareil d'Hempel par le bisulfite de sodium, par l'acide sulfurique fumant et par la solution alcaline d'acide pyrogallique; on n'observait plus d'absorption. Le gaz était seulement de l'*éthane*.

Après avoir séparé l'éthane de la solution, on sépara, par filtration, les gouttes huileuses déjà mentionnées. La solution avait une réaction nettement acide; elle a été traitée à l'ébullition par le carbonate de chaux en excès, enfin épuisée à l'éther. Celui-ci entraîne en solution une matière huileuse, qui, avec celle qui a été séparée auparavant par filtration, pesait $2^g$ environ. Cette substance est évidemment constituée par des produits de condensation de l'acétone, qui n'ont pas été ultérieurement étudiés. La solution aqueuse qui renferme le sel de calcium abandonne, après évaporation, un résidu solide du poids de $2^g$ environ. Ce résidu a été dissous de nouveau dans l'eau; une partie de la solution a été précipitée par l'azotate d'argent : toutes les fractions analysées ont conduit à la formule du sel d'argent de l'*acide acétique*.

De l'ensemble des phénomènes observés pour l'acétone et la méthyléthylacétone, on peut conclure que, probablement, les autres acétones de la série grasse se comporteraient en solution aqueuse sous l'action de la lumière d'une façon analogue.

Nous avons alors interrompu nos recherches sur les acétones à chaîne ouverte pour étudier les acétones de

formule cyclique, à cause du grand intérêt qu'elles présentaient.

En commençant nos recherches par l'étude du menthone, nos espérances n'ont pas été déçues.

*Hydrolyse de la menthone.* — La réaction hydrolytique ci-dessus développée dans les acétones à structure cyclique devait provoquer une ouverture du noyau et non pas une vraie scission de la molécule; c'est, en effet, ce qui a été observé.

Nous avons exposé à la lumière, à plusieurs reprises, pendant l'été et l'automne, environ $160^g$ de menthone dissoute dans $320^{cm^3}$ d'alcool. Après l'exposition au soleil le liquide était homogène et incolore avec réaction nettement acide. La solution, neutralisée par le carbonate de soude, a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur. Les premières portions du liquide distillé étaient naturellement constituées en grande partie par de l'alcool, mais, en continuant la distillation, le liquide recueilli se séparait en deux couches. La solution alcaline résiduelle, séparée par filtration des produits résineux, a été évaporée à siccité; on a obtenu ainsi $10^g,5$ de résidu salin, qui, traité par l'acide sulfurique, a donné un acide gras, huileux, qui a été extrait à l'éther et desséché sur le chlorure de calcium. L'acide bouillant sous $17^{mm}$ à 149°-158°, après rectification à la pression ordinaire, a pour point d'ébullition 249°-252°.

Le sel d'argent de cet acide analysé conduit à la formule $C^{10}H^{20}O^2$.

Cet acide est identique à celui obtenu par M. O. Wallach par action de la potasse fondue sur la menthone-oxime ([1]). Cet auteur donne pour son acide le point d'ébullition 249°-251°.

L'hydrolyse de la menthone se fait de la façon prévue.

---

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CCXCVI, p. 126.

La réaction, suivant la formule donnée par M. Wallach, peut se représenter de la manière suivante :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO \\ | \qquad\quad | \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ CH \\ | \\ CH^3 \\ \text{Menthone.} \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \!\!> CH - CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\underset{\displaystyle CH^3}{|}}{CH}.CH^2.COOH.$$

Comme on le voit, une telle réaction, qui s'accomplit sous l'action énergique de la potasse fondue, se fait aussi sous l'action de l'eau à l'aide de la lumière à la température ordinaire.

Mais les transformations produites par la lumière dans la solution hydroalcoolique de la menthone ne s'arrêtent pas là. Nous avons dit plus haut que le produit obtenu par distillation dans un courant de vapeur se séparait en deux couches liquides : l'une, huileuse, surnage l'autre, hydroalcoolique. La couche aqueuse était assez pauvre en matière utile et fut abandonnée; la couche huileuse, du poids de $152^g$ environ, renfermait beaucoup de menthone inaltérée et encore une autre matière ayant l'odeur de l'aldéhyde, que l'on distinguait de celle de la menthone. Cette odeur nous a conduits à traiter la solution éthérée du mélange par la solution saturée de bisulfite de sodium, et nous avons obtenu ainsi un abondant précipité, épais, constitué par de petites écailles cristallines. Après avoir lavé le précipité à l'éther, il a été décomposé par le carbonate de potasse : l'aldhéhyde qui se forma ainsi a été extraite à l'éther et desséchée sur le sulfate de magnésium anhydre. De la solution éthérée on a retiré $11^g,5$ d'aldéhyde, qui, à la pression ordinaire, distille entre 193°-

197°. Après rectification, la plus grande partie du produit avait pour point d'ébullition 195°. Ce composé a une odeur agréable qui rappelle celle du citronellal, mais avec une nuance différente.

L'analyse nous a donné la formule $C^{10}H^{18}O$.

L'aldéhyde est isomère de la menthone. Le fait que cette substance est une aldéhyde et non une acétone, comme l'indiquait déjà son odeur, a été démontré d'une façon certaine par la belle réaction de M. A. Angeli. Avec le sel sodique de l'acide nitrohydroxylaminique, ou mieux encore avec l'acide benzolsulfohydroxamique de M. Piloty, on a obtenu un acide hydroxamique qui a été caractérisé par son sel de cuivre ([1]). Notre aldéhyde a le pouvoir rotatoire

$$\alpha_D = +9°, 40'$$

pour 1 décimètre à 10°.

Nous n'avons pas encore établi avec sûreté la constitution de cette singulière aldéhyde. M. O. Wallach ([2]) a préparé avec la menthylamine un alcool, le menthocitronellal, qui, oxydé, donne l'aldéhyde correspondante; elle pourrait être identique à celle que nous avons obtenue. Le menthocitronellal de M. Wallach, selon cet auteur, a pour point d'ébullition 200° environ. La semicarbazone de notre aldéhyde fond à 88°-89°, celle de l'aldéhyde de M. Wallach à 89°.

Les propriétés de notre aldéhyde ne correspondent pas à celles du citronellal et il nous semble très probable que les deux produits sont différents.

Pour admettre une ouverture du noyau semblable à la précédente on peut supposer que la lumière détermine d'abord l'addition et ensuite l'élimination d'une molécule

---

([1]) *Voir* E. RIMINI, *Gazzetta chimica*, t. XXXI, II, p. 84 et G. VELARDI, *ibid.*, t. XXXIV, II, p. 66.

([2]) *Liebig's Annalen*, t. CCXCVI, p. 131.

d'eau de la manière suivante :

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H^2C \diagup \quad \diagdown C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} = \begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ H^2C \diagup \quad CHO \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2O.$$

Enfin, nous ajouterons que la solution hydroalcoolique de la menthone, après une courte exposition au soleil, est déjà sensiblement hydrolysée.

Un grand nombre de questions se présentent, et, comme nous l'avons dit au début, nous avons entrepris de nombreuses expériences avec plusieurs acétones cycliques comme celles de la série des camphres et des terpènes et comme le cyclohexanone et ses homologues. La présente Communication est surtout une Note préliminaire.

De plus, il a été observé des réactions inverses de celles que nous avons décrites, comme, par exemple, la transformation du rhodinal en menthone découverte par MM. Barbier et Bouveault (¹); nous avons fait l'essai afin de voir si la lumière peut déterminer aussi des réactions inverses.

---

(¹) Barbier et Bouveault, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 737.

# RECHERCHES SUR LA NITRIFICATION INTENSIVE ET L'ÉTABLISSEMENT DES NITRIÈRES A HAUTS RENDEMENTS;

PAR MM. MÜNTZ ET LAINÉ.

---

Depuis l'époque, lointaine déjà, où l'un de nous a montré, avec M. Th. Schlœsing, que la nitrification naturelle est le résultat de l'action microbienne, des travaux nombreux ont élucidé bien des points de ce phénomène.

En première ligne, il faut citer ceux de M. Winogradsky, qui a isolé et cultivé à l'état de pureté les organismes remplissant la fonction nitrifiante et établi que, à l'encontre de leurs congénères, ils peuvent se développer dans les milieux exempts de matière organique.

Depuis, les recherches de divers savants, en particulier de M. Warington, de M. Omeliansky, de MM. Boullanger et Massol, ont précisé les conditions dans lesquelles agissaient les ferments nitrificateurs.

Leurs études ont été effectuées avec une méthode scientifique irréprochable, par des cultures pures et dans des milieux chimiquement définis.

Le but, en quelque sorte abstrait, que s'étaient proposé ces savants, exigeait cette rigueur dans la méthode opératoire. Mais les conditions sont plus complexes dans la nitrification naturelle, où les organismes qui la produisent se trouvent en lutte avec la multiplicité des autres microbes qui pullulent dans les sols, milieux nitrifiants essentiellement variables.

Nous avons repris l'étude de la nitrification, en nous proposant comme but d'arriver à la rendre intensive, c'est-à-dire à obtenir de grandes masses de nitrate, pour

l'établissement de nitrières à action rapide et à hauts rendements.

Ce n'est pas au point de vue des applications agricoles que nous nous sommes placés; il n'est pas, en effet, de grande importance de donner aux cultures l'azote tout nitrifié; on peut le leur fournir sous une tout autre forme, puisque le sol auquel on incorpore les matières azotées se charge lui-même de leur transformation en nitrates.

Nous avons surtout envisagé la production du nitre nécessaire à la fabrication des munitions de guerre.

La guerre moderne a pour principal moyen d'action l'emploi des explosifs, et ceux-ci dérivent tous du nitre, qui a emmagasiné une somme d'énergie que les explosifs mettent en œuvre en la développant brusquement. Les effets prodigieux des engins de guerre sont le produit du travail accumulé par des infiniment petits dans le sein de la terre.

Autrefois, le nitre provenait principalement de l'Inde; mais, pendant les guerres de la Révolution et du premier Empire, où la France n'était pas maîtresse de la mer, on dut utiliser les ressources indigènes, et l'art déjà ancien du salpêtrier se développa beaucoup, grâce surtout au concours de savants éminents. Aussi, la production du nitre put-elle suffire aux besoins de la défense d'abord, puis à ceux de l'attaque.

Dans la première moitié du XIX[e] siècle, la découverte des immenses gisements de nitrate de soude de l'Amérique du Sud enleva toute importance à la fabrication indigène et l'art du salpêtrier disparut. Ce minerai sert encore aujourd'hui à la consommation du monde entier.

Mais nous posons ici un problème qui nous semble avoir son importance. C'est celui de la possibilité de l'approvisionnement. Sans envisager encore l'épuisement de ces gisements, nous pouvons prévoir le cas d'une guerre

dans laquelle la France, comme en 1793, et pendant toute la durée du Premier Empire, verrait ses communications maritimes interrompues. La source des approvisionnements de nitre et, par suite, des munitions de guerre serait tarie. Il faudrait alors utiliser les ressources locales en salpêtre, comme faisaient nos ancêtres. Mais les quantités qui ont suffi à la fin du XVIII$^e$ siècle et au commencement du XIX$^e$ siècle suffiraient-elles aujourd'hui? Les sols de caves et d'étables, les nitrières établies comme celles d'autrefois pourraient-elles, en temps voulu, fournir assez de salpêtre pour les besoins des armées de terre et de mer? On peut répondre hardiment que non et qu'il s'en faut de beaucoup.

La consommation de munitions qui se fait dans les guerres modernes est incomparablement, peut-être 50 ou 100 fois, supérieure à ce qu'elle était il y a un siècle; nous en avons eu un exemple récent sous les yeux, dans les péripéties de la guerre russo-japonaise, où cette consommation a été jusqu'au gaspillage, gaspillage probablement nécessaire, tout au moins inévitable.

Au moment de l'effort, aucune considération d'économie ne doit intervenir; il faut donc que les approvisionnements soient pour ainsi dire illimités.

Les moyens employés autrefois pour produire le nitre ne suffiraient donc certainement pas; mais on peut espérer qu'en mettant à profit les notions nouvellement acquises sur le processus de la nitrification, on arriverait à établir des nitrières à action beaucoup plus rapide et à rendements beaucoup plus élevés.

Dans les nitrières artificielles d'autrefois, c'était toujours en milieux terreux que l'on provoquait la formation des nitrates. En abordant l'étude de la nitrification intensive, il était tout indiqué d'expérimenter d'abord ce système, qui n'est d'ailleurs que l'imitation du processus de la nitrification naturelle. Ainsi que l'a dit M. Schlœsing,

la terre est en effet une immense nitrière. En certains points privilégiés, la nitrification y est même si active que l'exploitation du salpêtre peut y devenir industrielle. C'est ainsi que se forment les nitres de l'Inde et de l'Egypte.

Pour perfectionner les nitrières terreuses, il était nécessaire de déterminer les facteurs qui interviennent pour accroître ou diminuer leur activité. Parmi ces facteurs, les uns sont en quelque sorte intérieurs, comme la nature des matériaux terreux, leur état d'humidité, d'émiettement, la nature et la quantité des matières premières azotées qui y sont introduites. Les autres sont extérieurs, comme la température, l'aération.

Nous avons, successivement, fait l'étude de l'influence individuelle de ces différents facteurs, en vue d'obtenir les résultats les plus avantageux, tant au point de vue de la rapidité qu'à celui des rendements.

Autrefois, on partait de matières organiques azotées diverses, qu'on incorporait à de la terre, et on attendait que les processus de la putréfaction aient abouti à la formation des azotates. Aujourd'hui, on sait que l'azote, avant d'être oxydé par les ferments nitrificateurs, doit être au préalable amené par le travail d'organismes divers à l'état de sels ammoniacaux.

La principale cause de la lenteur de l'enrichissement des nitrières artificielles était la grande résistance aux actions microbiennes des matières azotées que l'on y introduisait : débris végétaux et animaux de toute nature, immondices, ordures ménagères, boues de villes, etc.

Nous avons pensé qu'on réaliserait un grand progrès dans l'établissement des nitrières artificielles en y introduisant l'azote sous forme de sels ammoniacaux, c'est-à-dire de produits directement nitrifiables. La nitrification a alors pris une intensité très grande, qui nous a fait entrevoir la possibilité d'une production intensive des nitrates.

Nous avons étudié les conditions de l'établissement de nitrières basées sur l'emploi direct des sels ammoniacaux qu'on peut trouver en quantités notables sur le marché indigène, tirés des sous-produits de la fabrication du gaz et du coke et de la distillation des matières de vidange.

Ces sels peuvent d'ailleurs être préparés avec toutes les matières azotées, et, si besoin était, on pourrait en augmenter les quantités d'une façon presque illimitée. D'un autre côté, l'industrie a réussi à réaliser la fixation de l'azote de l'air sous forme de cyanamide de calcium, avec lequel on peut facilement obtenir des sels ammoniacaux.

La possibilité de s'approvisionner en ammoniaque existe donc. Autrefois, on ne connaissait la nitrification que dans le sein de la terre. Depuis les travaux de MM. Schlœsing et Müntz, Winogradsky, Boullanger et Massol, etc., on sait qu'elle peut se faire également dans les solutions, surtout lorsqu'elles sont étalées au contact de l'air par leur écoulement sur des supports à grande surface. Ce mode opératoire a reçu une application dans l'épuration des eaux d'égout. Nous avons étudié dans quelle mesure il pouvait rendre la nitrification intensive et en avons précisé les conditions, comme nous l'avons fait pour les nitrières terreuses.

Nous rendons compte en détail des recherches faites dans le but d'obtenir, en un temps relativement court, et en quantités massives, des nitrates qu'on n'obtenait autrefois qu'en faibles proportions et seulement au bout de longs mois ou même d'années.

---

# I.

## NITRIFICATION DES SELS AMMONIACAUX DANS LES MILIEUX TERREUX.

Nature de la terre. — Lorsque, dans des terres de natures diverses, on introduit des sels ammoniacaux, les terres étant placées dans des conditions identiques, on remarque que l'intensité de la nitrification est extrêmement variable de l'une à l'autre.

Au mois d'octobre 1904, nous avons prélevé en plein champ des échantillons de terres, dont nous donnons ici la composition et la nature, parce qu'elles ont servi de types pour une longue série de recherches.

*Terre I.* — Terre de jardin, franche, très riche en humus, de couleur brun noirâtre (limon de vallée, Presles, Seine-et-Oise). A l'analyse physique par le procédé Schlœsing, on a obtenu les résultats suivants :

| | Total. | Siliceux. | Calcaire. | Débris organiques. |
|---|---|---|---|---|
| Sable grossier. | 607,2 | 519,2 | 65,3 | 15,9 |
| Sable fin...... | 284,4 | 182,9 | 86,5 | |
| Argile........ | 83,4 | | | |
| Humus....... | 25,0 | | | |

*Terre II.* — Terre silico-calcaire prélevée sur des terrains tirant leur origine du calcaire grossier et des sables nummulitiques (Nointel, Seine-et-Oise).

| | Total. | Siliceux. | Calcaire. | Débris organiques. |
|---|---|---|---|---|
| Sable grossier. | 617,8 | 509,8 | 100,8 | 2,6 |
| Sable fin...... | 308,9 | 61,8 | 214,3 | |
| Argile........ | 67,2 | | | |
| Humus....... | 6,1 | | | |

*Terre III.* — Terreau de jardinier, formé par la putréfaction d'un mélange de fumier de cheval, de feuilles et de terre végétale silico-calcaire. Ce terreau faisait, avec les acides, une forte effervescence.

*Terre IV.* — Terre argileuse brun rougeâtre, appartenant à la formation dite *limon des plateaux* (Presles, Seine-et-Oise).

| | Total. | Siliceux. | Calcaire. | Débris organiques. |
|---|---|---|---|---|
| Sable grossier. | 283,3 | 372,4 | 4,7 | 1,5 |
| Sable fin...... | 440,9 | 395,2 | 11,4 | |
| Argile........ | 170,4 | | | |
| Humus....... | 4,9 | | | |

*Terre V.* — Terre calcaire prélevée sur une falaise de craie sénonienne (Beaumont, Seine-et-Oise).

| | Total. | Siliceux. | Calcaire. | Débris organiques. |
|---|---|---|---|---|
| Sable grossier. | 599,8 | 398,2 | 196,2 | 2,1 |
| Sable fin ..... | 319,6 | 107,3 | 188,6 | |
| Argile........ | 59,9 | | | |
| Humus....... | 27,7 | | | |

Le dosage de l'humus n'étant qu'approximatif, on a fait des dosages directs du carbone organique par le procédé suivant : $1^{g}$ ou $2^{g}$ de terre finement broyée ou séchée à 100°-110° étaient traités dans une capsule par un petit excès d'acide chlorhydrique pour détruire les carbonates et se débarrasser du carbone minéral. On séchait de nouveau, puis on faisait un mélange intime avec de l'oxyde de cuivre fin dans une nacelle de platine, que l'on intro duisait dans un tube à combustion pour le dosage du carbone. On avait interposé un tube en U à ponce imbibée d'une solution de nitrate d'argent avant le passage du gaz sur le tube à acide sulfurique et le barboteur à potasse,

afin de retenir le chlore. On a obtenu les résultats suivants :

| | Carbone organique pour 1000 de terre sèche. |
|---|---|
| I | 37,8 |
| II | 14,7 |
| III | 175,7 |
| IV | 10,4 |
| V | 15,2 |

Ces terres, aussitôt arrivées au laboratoire, ont été émiettées et passées humides au tamis de $2^{mm}$. Nous dirons une fois pour toutes que, quand nous avons mis des terres en nitrification, nous avons toujours opéré sur ces terres *vivantes*. Pendant le transport et au laboratoire même, nous évitions soigneusement toute dessiccation, toute élévation de température, tout défaut d'aération pouvant rendre l'atmosphère intérieure réductrice et, en général, toute circonstance pouvant détruire ou affaiblir la vitalité des organismes que recèle la terre. Convenablement ressuyées pour permettre le tamisage, elles étaient ensuite amenées au degré d'humidité le plus élevé possible, sans atteindre le point où celle-ci empêche l'émiettement facile.

Cette humidité, regardée comme la plus favorable, était dans le cas présent :

| | Eau pour 100. |
|---|---|
| Pour la terre I | 19,55 |
| » II | 10,20 |
| » III | 55,25 |
| » IV | 14,60 |
| » V | 13,50 |

Pour chaque terre, deux lots de $1^{kg}$ furent additionnés de $1^{g}$ de phosphate de potasse. L'un d'eux reçut $2^{g}$ de sulfate d'ammoniaque. L'autre servait de témoin. Ces lots furent introduits dans des bocaux conserves de $2^{l}$ fermés

d'un disque de verre simplement posé sur leur ouverture et placés dans l'étuve à 25°. Au bout de 7 jours, on a dosé les nitrates formés. Voici les quantités de nitrates formés exprimés en azote nitrique par kilogramme de terre humide :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin sans sulfate d'ammoniaque.... | g 0,013 | g 0,006 | g 0,096 | g 0,006 | g 0,013 |
| Terre avec sulfate d'ammoniaque.... | 0,295 | 0,013 | 0,507 | 0,070 | 0,077 |
| Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque. | 0,282 | 0,007 | 0,411 | 0,064 | 0,064 |

L'intensité nitrifiante a donc été très différente pour chaque terre. Alors que le terreau a nitrifié près de 0g,060 d'azote par 24 heures et la terre de jardin 0g,040, les Terres IV et V n'ont nitrifié que 0g,009 et la Terre II n'a donné qu'une trace de nitrate.

On a refait une expérience analogue avec les mêmes terres, mais prélevées sur le terrain à la fin de novembre. Leur humidité était la suivante :

| | Eau pour 100. |
|---|---|
| Terre I | 21,85 |
| » II | 15,42 |
| » III | 53,90 |
| » IV | 16,20 |
| » V | 12,59 |

Elles ont été additionnées de 1g de phosphate de potasse et de 1g de sulfate d'ammoniaque par kilogramme. Le dosage de l'azote nitrique a donné par kilogramme de terre :

| *Au bout de 48 heures.* | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin sans sulfate d'ammoniaque.... | g 0,021 | g 0,015 | g 0,063 | g 0,013 | g 0,007 |
| Terre avec sulfate d'ammoniaque.... | 0,057 | 0,015 | 0,180 | 0,022 | 0,012 |
| Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque. | 0,036 | 0,000 | 0,117 | 0,009 | 0,005 |

| *Au bout de 7 jours.* | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin sans sulfate d'ammoniaque.... | g 0,024 | g 0,019 | g 0,067 | g 0,011 | g 0,006 |
| Terre avec sulfate d'ammoniaque.... | 0,114 | 0,056 | 0,276 | 0,051 | 0,026 |
| Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque. | 0,090 | 0,037 | 0,209 | 0,040 | 0,020 |

Ces résultats confirment les premiers. Le terreau montre toujours une activité nitrifiante presque dix fois supérieure à celle des Terres II, IV et V. Après lui, vient la terre de jardin I, qui a donné dans le même temps près de la moitié des nitrates formés par le terreau.

Si l'on se reporte aux chiffres exprimant la richesse des différentes terres en carbone humique, on voit que ce sont les terres les plus riches en humus qui ont nitrifié avec le plus d'intensité. Il semblerait donc que la matière organique du sol est favorable à la nitrification. On serait même tenté de conclure que son abondance est indispensable pour que celle-ci fût intensive. Il y avait un grand intérêt à élucider ce point.

### INFLUENCE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL SUR LA NITRIFICATION.

La matière organique de la terre est normalement à un état de décomposition avancé, sous forme d'humus, et se montre alors très réfractaire aux actions microbiennes. C'est seulement à cet état, qui se rencontre dans la nature, qu'il était utile de rechercher son action au point de vue qui nous occupe.

En se reportant à des observations déjà anciennes, on remarque que les savants qui se sont occupés des nitrières ont été frappés de l'action favorable exercée par l'abondance de l'humus. Millon (1) a même essayé d'établir une

(1) Millon, *Mémoire sur la nitrification en Algérie* (*Comptes rendus*, t. LI).

théorie chimique de la nitrification où l'humus jouait un rôle d'entraînement par sa propre combustion. Boussingault ([1]) a constaté que le terreau était un milieu des plus favorables à la nitrification et a montré l'analogie frappante qui existe entre la façon dont les jardiniers fabriquent le terreau et les procédés que recommandaient les salpêtriers pour l'établissement des nitrières artificielles.

Jusque dans ces dernières années, on avait admis que la matière organique est indispensable à la nitrification, mais les travaux de M. Winogradsky ont montré que les ferments qui la produisent se développaient et agissaient dans des milieux exclusivement minéraux; bien plus, depuis les recherches de MM. Winogradsky et Oméliansky ([2]), on admet que ces ferments, particulièrement le ferment nitrique, sont entravés par la présence des matières organiques dans leurs milieux de culture. Ces savants, comme conclusion à leur travail, ont établi une théorie de la nitrification dans les sols, d'après laquelle il se forme d'abord de l'ammoniaque qui persiste en cet état, tant qu'il existe de la substance organique. C'est seulement quand celle-ci a disparu que la nitrification commence. Cette explication est en désaccord avec les faits, car il existe toujours dans la terre des quantités beaucoup plus grandes d'azote organique que d'azote nitrique et l'on n'y rencontre que des terres d'azote ammoniacal. D'un autre côté, MM. Winogradsky et Oméliansky se sont servi dans leurs recherches de substances que l'on ne rencontre jamais dans les sols normaux : ils ont, en effet, essayé l'action sur les ferments nitrique et nitreux du glucose, de la glycérine, de la peptone, de l'asparagine, de l'urée, etc., composés qui ont joué le rôle de véritables antiseptiques. Mais, en essayant l'infusion de foin, de

([1]) BOUSSINGAULT, *Agronomie*, t. II.

([2]) *Archives des Sciences biologiques russes*, t. VII, n° 3, juillet 1899.

feuilles mortes, de terreau, de crottin, ils ont constaté une action nulle ou même quelquefois une influence favorable. Or, ces dernières substances se rapprochent, plus que les premières, de celles que l'on peut rencontrer dans les milieux nitrifiants naturels.

Nous nous sommes bornés à chercher l'influence, sur le processus de la nitrification, de l'humus, seule forme normale de la matière organique dans la terre. L'acide humique introduit dans des solutions ammoniacales est-il ou non une entrave à la nitrification?

Dans ce but, on a extrait ce produit du terreau de jardinier, qu'on a traité par l'acide chlorhydrique pour éliminer le calcaire et mettre la matière humique en liberté, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des sels de chaux. Le résidu a été mis en digestion dans l'eau ammoniacale en léger excès. Il s'est formé ainsi une solution brune que l'on a décantée et débarrassée de l'excès d'ammoniaque en l'abandonnant dans le vide en présence d'acide sulfurique. On a obtenu une solution bien neutre d'humate d'ammoniaque dans laquelle on a trouvé :

Azote ammoniacal........... $0^g,268$ par litre.

On a préparé d'autre part une solution de sulfate d'ammoniaque contenant également $0^g,268$ d'azote par litre. Ces deux liqueurs ont été additionnées de sulfate de potasse, de sel marin, de sulfate de magnésie, de sulfate ferreux, suivant les indications de M. Oméliansky. On en a introduit $100^{cm^3}$ dans des fioles à très large fond plat. On y a ajouté $1^g$ de carbonate de magnésie; on a ensemencé avec la même quantité de délayure de terre. Les fioles ont été mises à l'étuve à 25° et, au bout de 53 jours, on a trouvé :

| | Azote nitrifié par litre. |
|---|---|
| Dans la solution d'humate........... | $0^g,236$ |
| » de sulfate........... | $0^g,206$ |

Les solutions nitrifiées d'humate n'étaient pas à ce moment complètement décolorées et l'on remarquait au fond de la fiole un abondant dépôt de grumeaux bruns d'humate de magnésie. La nitrification s'était donc poursuivie dans un milieu toujours très riche en matière organique et n'en avait pas été entravée. Elle a été au contraire plus rapide.

L'expérience a été recommencée avec un mode opératoire un peu différent. Des scories provenant de foyers alimentés avec la houille ont été broyées, de façon à les réduire en morceaux de la grosseur d'une noisette, et lavées à grande eau; elles ont été placées dans deux cloches à douille, dont la tubulure ouverte était tournée vers le bas et dans lesquelles la circulation de l'air pouvait s'effectuer.

Les solutions précédentes d'humate et de sulfate d'ammoniaque ont été additionnées de $2^g$ par litre de carbonate de magnésie et ensemencées d'une manière identique avec de la délayure de terre de jardin. On les a déversées régulièrement, et par intermittences, à la surface des lits d'escarbilles qui étaient placés à l'étuve à 25°. On a ainsi développé à la surface des morceaux de scories des colonies très actives d'organismes nitrifiants. La capacité des cloches était de $1^l$ et le volume des arrosages journaliers était de $20^{cm^3}$. L'expérience, commencée le 21 mars, a été suivie de jour en jour pour se rendre compte des quantités de nitre formées dans les liquides recueillis.

Voici les résultats obtenus, exprimés en grammes d'azote par litre :

| | Azote. | Cloche avec humate d'ammoniaque. | Cloche avec sulfate d'ammoniaque. |
|---|---|---|---|
| 23 mars | nitreux.. | Quantité sensible. | Absence. |
| 27 mars | nitreux.. | Quantités notables. | Quantités plus faibles. |
| | nitrique . | Traces. | Faibles traces. |
| 1er avril | nitreux.. | $0^g,0826$ | $0^g,0372$ |
| | nitrique . | Traces. | Faibles traces. |
| 25 mai | nitreux.. | $0^g$ | $0^g$ |
| | nitrique . | $0^g,334$ | $0^g,282$ |

A la fin de l'expérience, les liquides recueillis à la partie inférieure de la cloche recevant l'humate étaient presque complètement décolorés, mais la matière humique n'était pas détruite, car les morceaux d'escarbilles étaient recouverts d'une couche brune d'humate de magnésie. La matière humique n'a donc, à aucun moment, gêné la marche de la nitrification. Elle semblerait plutôt lui avoir été favorable; elle a surtout activé la mise en train du phénomène.

Nous avons vu plus haut que, dans les terres, la nitrification s'établit toujours avec d'autant plus de rapidité qu'elles sont plus riches en humus. Mais cette abondance de la matière organique est-elle une condition indispensable, non pas à la nitrification proprement dite, mais à une nitrification intensive, comme ces premiers résultats sembleraient le faire croire? Il n'en est rien, car on peut transformer en nitrières intensives des terres actives. Pour y arriver, il suffit d'y ajouter, au fur et à mesure de la formation du nitre, des sels ammoniacaux, de façon à maintenir à peu près constante la dose d'azote ammoniacal disponible.

Dans le but de définir le rôle de la matière organique dans le processus de la nitrification active, telle que nous l'avions en vue, nous avons opéré comparativement sur des terres très différentes, au point de vue de leur teneur en humus, les unes pauvres, les autres exceptionnellement riches. Ce sont les cinq terres précédemment décrites et que nous avons mises en nitrification, en les plaçant dans des conditions identiques, amenées chacune à l'état d'humidité le plus favorable.

Ces terres ont été placées dans des caisses tarées; leur humidité était maintenue constante par des arrosages quotidiens; l'aération et l'émiettement étaient également assurés par une agitation journalière à l'aide d'un instrument en fer, simulant un labour. Les caisses étaient placées

dans une chambre dont la température était maintenue à 26°-27°. A intervalles réguliers, tous les 3 jours, on faisait le dosage de l'azote ammoniacal restant et, avec du sulfate d'ammoniaque, on complétait à 0g,400 par kilogramme de terre la dose d'azote ammoniacal ainsi maintenue constante. A intervalles plus éloignés, on contrôlait la marche de la nitrification par des dosages directs de l'azote nitrique.

Voici les résultats obtenus :

| | Azote nitrique par kilogramme de terre. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| | g | g | g | g | g |
| 5 janvier 1905.. | 0,253 | 0,189 | 0,344 | 0,146 | 0,113 |
| 20 février 1905.. | 0,963 | 0,976 | 2,106 | 0,719 | 0,783 |
| 22 mars 1905.... | 1,656 | 1,900 | 2,985 | 1,374 | 1,258 |
| 24 avril 1905.... | 2,735 | 4,032 | 4,719 | 2,388 | 2,902 |
| 23 mai 1905..... | 4,879 | 4,686 | 6,741 | 4,141 | 4,045 |
| 23 juin 1905..... | 5,489 | 4,719 | 9,279 | 5,168 | 4,301 |
| 2 août 1905.... | 5,682 | 4,815 | 10,687 | 5,104 | 4,141 |

Si, d'après ces chiffres, on calcule le poids de l'azote nitrifié par kilogramme de terre en 24 heures dans les intervalles de deux dosages, on a les résultats suivants :

| | Azote nitrifié par 24 heures et par kilogramme de terre. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| | g | g | g | g | g |
| Du 5 janv. au 20 fév.. | 0,0154 | 0,0171 | 0,0385 | 0,0125 | 0,0146 |
| Du 20 fév. au 22 mars. | 0,0231 | 0,0308 | 0,0293 | 0,0218 | 0,0192 |
| Du 22 mars au 24 avril. | 0,0321 | 0,0646 | 0,0522 | 0,0308 | 0,0498 |
| Du 24 avril au 23 mai.. | 0,0742 | 0,0225 | 0,0690 | 0,0604 | 0,0394 |
| Du 23 mai au 23 juin.. | 0,0197 | 0,0011 | 0,0819 | 0,0331 | 0,0083 |
| Du 23 juin au 2 août.. | 0,0048 | 0,0024 | 0,0340 | 0 | 0 |

Si nous ne considérons que le temps pendant lequel la nitrification a été active, en faisant abstraction de la période finale pour les terres dans lesquelles la formation du salpêtre s'était arrêtée ou ralentie, nous obtenons

comme production journalière moyenne d'azote oxydé :

| I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|
| $0^g,026$ | $0^g,023$ | $0^g,051$ | $0^g,037$ | $0^g,026$ |

Ces résultats montrent que, s'il y a une supériorité constante dans le terreau, ce n'est pas cependant la proportion de matière organique du sol qui est le facteur essentiel, puisque des terres pauvres en carbone, comme les nos IV et V, ont été amenées à une activité presque aussi grande qu'une terre riche comme le no I.

Si, au début, il y a toujours une grande différence en faveur des terres les plus humiques, elle s'atténue au bout de quelque temps. De ces observations, il résulte que le rôle accélérateur de la matière organique est surtout un rôle de début. S'il y a une différence dans l'aptitude des terres à la nitrification, c'est surtout au moment de la mise en train, car toutes les terres peuvent devenir le siège d'une nitrification intensive, à condition qu'elles soient dans un état d'humidité favorable et que leurs propriétés physiques permettent les échanges gazeux nécessaires. Mais toutes doivent passer pour cela par une période d'incubation. Il semblerait donc que les ferments qu'elles contiennent ont besoin, soit de s'adapter aux doses élevées d'ammoniaque qui leur sont offertes, soit de se multiplier en présence de cette ammoniaque, que leur fonction est de transformer en azote nitrique.

La première hypothèse est à écarter, car nous verrons par la suite que, jusqu'à une certaine dose, les sels ammoniacaux n'entravent pas la nitrification, pas plus pendant la période de préparation que pendant la période d'activité. C'est donc dans la présence en plus ou moins grande abondance des organismes nitrificateurs qu'il faut rechercher la cause des différences que l'on observe dans leur aptitude à nitrifier.

Nous avons cherché à déterminer, dans la mesure du

possible, l'abondance des organismes nitrificateurs préexistants dans les diverses terres que nous avons essayées. Dans ce but, nous avons mis en présence d'un milieu nitrifiable abondant, de petites quantités, rigoureusement pesées, de ces terres, et nous avons dosé la quantité de nitre produite en un temps donné. En considérant surtout la première période, celle où la pullulation des organismes ne s'est pas encore faite, on pouvait espérer que les organismes préexistants entraient seuls en jeu et que le nitre formé pouvait servir de mesure à leur nombre.

Dans des fioles à fond plat, on a introduit $100^{cm^3}$ d'une solution contenant :

$0^{g},05$ de sulfate d'ammoniaque, soit
0,0105 d'azote ammoniacal,
0,025 de phosphate de potasse,
0,025 de sel marin,
0,250 de carbonate de magnésie.

On a ensemencé avec des quantités pesées de terres prélevées fin novembre, et dont il a déjà été question plus haut. On a suivi qualitativement la marche de la nitrification, pour saisir le moment où le dosage était possible. Voici les résultats de cette expérience :

| Nos d'ordre. | Nos des terres. | Poids de terre ayant servi à l'ensemencement. | Durée de la nitrification. | Azote nitrifié. |
|---|---|---|---|---|
| 1. | I. | $1^{g}$ | 10 jours | $0^{g},0042$ |
| 2. | I. | 3 | Id. | 0,0050 |
| 3. | III. | 1 | Id. | 0,0059 |
| 4. | III. | 3 | Id. | 0,0086 |
| 5. | IV. | 1 | Id. | 0,0004 |
| 6. | IV. | 3 | Id. | 0,0019 |
| 7. | V. | 1 | Id. | 0,0004 |
| 8. | V. | 3 | Id. | 0,0037 |
| 9. | V. | 5 | Id. | 0,0056 |

Contrairement à ce qu'on s'attendait à constater, il n'y

a pas proportionnalité entre les poids d'une même terre introduits (et, par suite, la quantité de semence qu'ils apportent), et le poids correspondant de l'azote nitrifié. Cependant, ces résultats permettent de considérer ce procédé comme suffisant pour comparer dans diverses terres l'activité nitrifiante.

Nous avons contrôlé les chiffres précédents par une autre série d'expériences analogues, dont voici les résultats :

| Désignation des terres. | Poids de terre d'ensemencement. | Durée de la nitrification en jours. | Azote nitrifié. Azote nitreux. | Azote nitrique. | Azote nitrifié total. |
|---|---|---|---|---|---|
| | g | | g | | g |
| Terreau III.. | 1 | 5 | 0,00057 | traces | 0,00057 |
| Id. | 3 | 5 | 0,00160 | 0,00077 | 0,00237 |
| Id. | 5 | 5 | 0,00071 | 0,00218 | 0,00289 |
| Terre I...... | 1 | 9 | 0,00109 | traces | 0,00109 |
| Id. | 5 | 9 | 0,00122 | 0,00302 | 0,00424 |
| Terre V..... | 1 | 9 | 0,00006 | 0,00051 | 0,00057 |
| Id. | 3 | 9 | 0,00026 | 0,00218 | 0,00244 |
| Terre de bergerie (1)... | 1 | 5 | 0,00064 | 0,00221 | 0,00285 |
| Id. | 3 | 5 | 0,00051 | 0,00342 | 0,00393 |

La terre ne jouant ici qu'un rôle d'ensemencement, les quantités d'azote oxydé en un court temps sont évidemment fonction du nombre d'organismes existant dans la terre introduite, mais il n'y a pas proportionnalité. La semence introduite dans les fioles n'était pas en quantité suffisante pour opérer une nitrification immédiatement active. Comme dans tous les cas où l'on ensemence de cette façon, on observe d'abord une période d'incubation pendant laquelle la nitrification est presque nulle, puis les nitrites apparaissent, et l'ammoniaque disparaît rapi-

(1) Terre prélevée dans le sol d'une bergerie occupée par les moutons depuis 3 ans, pauvre en matières organiques.

dement. C'est la phase de multiplication du ferment nitreux, pendant laquelle le ferment nitrique, dont le développement est plus lent dans les solutions ammoniacales, ne forme que de petites quantités de nitrates, qui sont d'autant plus minimes que la semence introduite est moins abondante.

En suivant, pour ainsi dire, pas à pas, ces phénomènes par des essais qualitatifs, on peut saisir le moment où l'azote nitrique devient assez abondant pour être dosé, en restant toutefois dans la période qui précède celle de la multiplication rapide du ferment nitrique, laquelle se produit à la suite de la disparition de l'ammoniaque. La quantité d'azote nitrique formé pendant cette première période peut servir, mieux que celle de l'azote nitreux, à mesurer l'intensité de l'ensemencement. On s'en rend bien compte par l'examen des chiffres du Tableau précédent, en considérant ceux qui se rapportent à la même terre, dont on a pris des poids différents. Il y a sensiblement proportionnalité entre ces poids et ceux du nitrate formé.

Sans donner à ces résultats plus de valeur qu'ils ne méritent, ils montrent cependant, dans leur ensemble, qu'il y a bien entre les terres les différences que nous supposions au point de vue de l'intensité de leur ensemencement. Le terreau et, après lui, la terre I ont provoqué des nitrifications plus rapides que les autres terres. Quant à la terre de bergerie, elle a paru être plus riche encore en ferments, malgré sa pauvreté en matière organique. Mais c'était une véritable terre de nitrière, car elle contenait déjà $1^{g}$ par kilogramme d'azote nitrique et les organismes avaient pu y prendre un grand développement à la faveur des matières azotées mises à leur disposition et provenant du fumier qui la recouvrait.

Dans une autre expérience, on a mis en parallèle du terreau très riche en matière organique, contenant 17,57

pour 100 de carbone, et très apte à la nitrification, et la terre argilo-calcaire, pauvre en matière organique, n'en contenant que 1,52 pour 100.

Ces deux terres ont été stérilisées par un chauffage à l'autoclave à 102°-105° pendant 45 minutes, dans des flacons à moitié pleins, bouchés avec de l'ouate. Après le chauffage, on les a additionnées aseptiquement de 2$^g$ de sulfate d'ammoniaque par kilogramme.

Deux flacons de terreau stérilisé ont été ensemencés, l'un avec 1 pour 100 du même terreau vivant, c'est-à-dire non stérilisé, l'autre avec 1 pour 100 de la terre V vivante.

De même, deux flacons de la terre V stérilisée ont été ensemencés, l'un avec 1 pour 100 de terreau vivant, l'autre avec 1 pour 100 de terre V vivante, et ensuite placés dans une chambre à 24°.

Ces ensemencements croisés ont donné, au bout de 21 jours, les résultats suivants :

| | Terreau stérilisé ensemencé | | Terre V stérilisée ensemencée | |
|---|---|---|---|---|
| | avec terreau vivant. | avec terre V vivante. | avec terreau vivant. | avec terre V vivante. |
| Azote nitreux formé... | 0$^g$,003 | 0$^g$,003 | traces | traces |
| Azote nitrique......... | 0,222 | 0,018 | 0$^g$,061 | 0$^g$,001 |
| Azote total nitrifié..... | 0,225 | 0,021 | 0$^g$,061 | 0$^g$,001 |

On voit que, dans cette période initiale, le terreau stérilisé, ensemencé de terreau, a mieux nitrifié que la terre V stérilisée, ensemencée de terreau; de même la terre V ensemencée de terreau a mieux nitrifié que la terre V ensemencée de même terre. La matière organique de la terre joue un rôle favorable. Mais, en examinant les deux terreaux, où la matière organique était également abondante, on voit que ce n'est pas celle-ci qui a la grande part dans l'activité de la nitrification, mais bien la terre d'ensemencement, c'est-à-dire l'apport des orga-

nismes. Dans la terre V, c'est encore l'apport de la semence qui joue le rôle prépondérant. Si la composition de la terre a manifestement une action et s'il est bien démontré que c'est celle qui contient le plus de matière humique qui est la plus active, il n'en est pas moins vrai que c'est une action secondaire et que c'est la nature du ferment, ou son abondance, qui a la grande part dans la rapidité de la production des nitrates, tout au moins dans la période initiale. Cette période initiale, fort différente de celle qui la suit et qui alors correspond à un régime permanent, paraît surtout être caractérisée par une multiplication ou une adaptation des organismes nitrifiants, qui, d'une activité si différente au début, finissent par agir de la même manière au bout de quelque temps. Nous en avons un exemple dans la suite de l'expérience dont nous venons de parler. Après la détermination du nitrate formé au bout de 21 jours, chacune de ces terres a été additionnée d'une nouvelle quantité de sulfate d'ammoniaque, correspondant à celle qui avait été nitrifiée, de façon à rétablir la proportion initiale d'azote ammoniacal. Puis les flacons ont été replacés à une température de 24° pendant 82 jours. Au bout de ce temps, la terre V, ensemencée avec de la terre V vivante, dont la nitrification avait été nulle dans la première période, contenait 0,499 d'azote nitrique; elle avait donc acquis au bout d'un certain temps une activité comparable à celle des terres qui avaient nitrifié abondamment dès le début.

Dans une autre série d'expériences, nous avons voulu mettre en relief l'importance de la préexistence des organismes nitrificateurs, vivaces et adaptés au milieu, au point de vue de la rapidité de la nitrification. Nous avons encore opéré sur la série des cinq terres types précédemment employées, et, en plus, sur une terre de bergerie.

Une terre franche convenablement humectée a été stérilisée en la chauffant deux fois de suite à 12 heures d'intervalle, et pendant une demi-heure chaque fois, à la

température de 110°. Elle a reçu ensuite 2g de sulfate d'ammoniaque par kilogramme. Cette terre était placée dans des bocaux et elle a été ensemencée dans les conditions suivantes :

Les terres qui ont servi à l'ensemencement étaient les cinq terres en question et la terre de bergerie. D'un côté, ces terres étaient restées dans leur état primitif, telles qu'on les avait prélevées sur les lieux et avec leur humidité naturelle. De l'autre, ces mêmes terres avaient été, pendant une période de plusieurs mois, soumises à une nitrification intensive par l'addition graduelle et continue de sulfate d'ammoniaque. Dans les premières, les organismes nitrifiants n'ayant pas leurs fonctions à remplir sont restés à l'état latent, tels qu'ils étaient dans le sol lui-même. Dans les autres, au contraire, régulièrement additionnées de sel ammoniacal, ils avaient travaillé énergiquement, s'étaient adaptés au milieu, et multipliés au cours de leur fonctionnement même. On avait ainsi comparativement des terres normales, et les mêmes terres transformées en nitrières et pouvant être regardées comme de véritables pieds de cuve pour l'ensemencement des milieux nitrifiants.

L'ensemencement a été fait à raison de 1 de la terre semence pour 100 de la terre à ensemencer. L'expérience a duré du 1er mai au 5 juin 1906; voici les résultats qui ont été obtenus, toutes corrections faites pour l'azote nitrique préexistant dans les milieux en présence :

| Numéros des terres servant à l'ensemencement. | Ensemencé avec terre naturelle. | Ensemencé avec terre transformée en nitrière. |
|---|---|---|
| | g | g |
| I | 0,004 | 0,272 |
| II | 0,005 | 0,168 |
| III | 0,009 | 0,509 |
| IV | 0,005 | 0,202 |
| V | 0,002 | 0,136 |
| Terre de bergerie | 0,066 | 0,220 |

On voit quelles énormes différences existent dans les proportions de nitre formé suivant que l'ensemencement a été fait avec la terre naturelle ou la terre ayant été le siège d'une nitrification énergique. Avec les premières, elle a été presque nulle. Avec les autres, elle a été très accentuée; le n° III, correspondant au terreau, a même nitrifié intégralement l'ammoniaque qu'il avait à sa disposition.

Une remarque doit cependant être faite pour la terre de bergerie. Celle-ci, en effet, même à l'état naturel, a déterminé une nitrification d'une certaine activité. C'est qu'une terre de bergerie est déjà par elle-même une nitrière, recevant les matériaux nitrifiables des déjections animales, et l'anomalie qu'elle paraît présenter vient en réalité confirmer la thèse que nous produisons ici.

On voit donc quel intérêt considérable il y a à introduire dans les milieux terreux destinés à former des nitrières une certaine quantité de matériaux d'une nitrière déjà en pleine activité pouvant être regardée comme un pied de cuve. De nouveaux dosages effectués 15 jours après les premiers ont donné :

| Numéros des terres servant à l'ensemencement. | Ensemencement avec terres naturelles. | Ensemencement avec terres transformées en nitrières. |
|---|---|---|
| | g | g |
| I | 0,004 | 0,486 |
| II | 0,003 | 0,500 |
| III | 0,018 | 0,524 |
| IV | 0,003 | 0,483 |
| V | 0,003 | 0,485 |
| Terre de bergerie | 0,295 | 0,616 |

Ces résultats accentuent les précédents. Ils eussent été encore plus frappants si, dans les lots ensemencés avec des parcelles de nitrières en activité, on avait remplacé l'ammoniaque disparue, la totalité de celle-ci ayant été nitrifiée.

En l'absence d'ammoniaque disponible, les organismes

provenant des nitrières n'ont pas pu manifester toute l'énergie dont ils étaient capables.

Comme conclusions de ces observations, nous sommes conduits à admettre :

1° Que, sous la forme d'humus, la matière organique, quelle que soit son abondance, n'entrave pas la nitrification; qu'elle lui est plutôt favorable;

2° Que cette abondance n'est pas cependant une condition indispensable, puisque des terres pauvres en matières organiques peuvent être graduellement amenées à une nitrification intensive;

3° Que la matière humique paraît agir favorablement sur la multiplication des organismes et que, d'une manière générale, une terre est d'autant plus chargée d'organismes actifs et plus apte à entrer en nitrification rapide qu'elle contient plus d'humus.

Ces constatations nous ont amenés à rechercher si la tourbe, qui est un milieu extrêmement riche en matières organiques et humiques, pouvait être substituée au terreau pour former des nitrières. Mais il n'était pas probable que la tourbe apportât avec elle des ferments aussi vivaces ni aussi actifs que ceux du terreau.

Au sein de la tourbière, la nitrification est nulle; aussi n'y trouve-t-on jamais que des traces de nitrate. La tourbe n'est cependant pas dépourvue de ferments nitrificateurs.

MM. Müntz et Aubin ([1]) ont prélevé, au sommet du Pic du Midi, une terre vierge formée sur place dans les anfractuosités des rochers par l'action des agents atmosphériques et de la végétation, formant un terreau acide, véritable terre de tourbière. Elle contenait des ferments nitrificateurs, de même, d'ailleurs, que toutes les terres de ces altitudes, qu'elles soient recouvertes de neige pendant de

([1]) Rapport sur des recherches de Chimie appliquée à la Science agricole et à la Météorologie, exécutées au Pic du Midi (*Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, 1883, p. 43).

longs mois, ou qu'elles soient maintenues à l'abri des apports atmosphériques par les roches sédimentaires depuis des siècles.

On trouve ces organismes vivants dans toutes les tourbières, où cependant la nitrification ne peut pas se produire. M. Chuard [1] a constaté leur existence dans des tourbes mousseuses de surface, qui sont devenues spontanément le siège d'une nitrification assez active après leur extraction de la tourbière. Nous-mêmes, dans toutes les tourbes que nous avons examinées, nous avons toujours constaté, par un ensemencement dans des milieux nitrifiables stériles, la présence des ferments nitrificateurs, qui n'attendent pour entrer en fonctions que le moment où les conditions favorables à la nitrification peuvent se présenter. Ces organismes semblent pouvoir ainsi se maintenir pendant des siècles, sans remplir leur rôle spécial. On peut se demander s'ils n'en remplissent pas d'autres, en attendant les modifications du milieu qui leur permettent de manifester leur extraordinaire vitalité. L'absence d'oxygène même n'est pas pour eux une cause de destruction, comme le montre l'expérience suivante :

De la terre de jardin, riche en matière organique, a été conservée du 5 février au 30 octobre, soit pendant 257 jours, noyée et recouverte d'une couche d'eau, dans un flacon plein et bouché. Dans ces conditions, l'oxygène a disparu rapidement et la vie anaérobie seule était devenue possible. Le 20 octobre, on a évacué l'eau surnageant et l'on a prélevé aseptiquement au sein de la terre des échantillons de $0^{g},5$ environ qu'on a ensemencés dans des fioles à large fond plat contenant un liquide nitrifiable stérile. Le 5 décembre, on a constaté que l'azote ammoniacal s'était complètement transformé en azote nitrique. Les ferments nitrificateurs avaient donc résisté à l'asphyxie.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 181.

Mais, si ces organismes sont présents dans les tourbes, et aptes à reprendre leur fonction dès que le milieu leur devient favorable, ont-ils dès le début la vitalité que présentent les organismes déjà en pleine activité, pris dans un milieu nitrifiant. C'est ce que nous avons recherché par l'expérience suivante :

Des tourbes diverses, l'une I, compacte de fond, des marais d'Andryes (Yonne), l'autre II, plus mousseuse, de surface, des mêmes marais, et enfin, une tourbe III, très spongieuse, de Hollande, exploitée pour servir de litière aux animaux domestiques, desséchée préalablement en vue du transport et de la conservation. Nous y avons incorporé assez de carbonate de chaux pour en faire un milieu nitrifiable et ensuite du sulfate d'ammoniaque, et nous avons suivi les progrès de la nitrification, qui s'y est établie grâce exclusivement aux organismes préexistants de la tourbe. Comparativement, nous avons opéré avec les mêmes tourbes, ensemencées avec une parcelle de terreau en pleine nitrification.

Voici les résultats obtenus :

| | Azote nitrique par kilogramme. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tourbe I | | Tourbe II | | Tourbe III | |
| | non ensemencée. | ensemencée. | non ensemencée. | ensemencée. | non ensemencée. | ensemencée. |
| 22 fév. début. | traces | traces | traces | traces | 0g,000 | 0g,000 |
| 23 mars..... | 0g,041 | 0g,918 | » | » | » | » |
| 9 avril...... | 0g,340 | 2g,095 | 0g,538 | 2g,283 | 1g,139 | 2g,449 |

La nitrification est donc très lente à s'installer dans les tourbes non ensemencées; mais elle arrive cependant, au bout d'un certain temps, à retrouver une plus grande activité sans apport d'organismes étrangers.

Les tourbes se comportent donc sous ce rapport comme le font les terres elles-mêmes, auxquelles l'aliment nitrifiable fait généralement défaut, et où les organismes sont

à un certain degré d'engourdissement, qui disparaît graduellement lorsqu'on les alimente en sels ammoniacaux.

Mais toujours l'introduction d'une semence vivace prélevée sur une nitrière en activité a considérablement augmenté l'activité nitrifiante, et, en pratique, cette opération peut être considérée comme indispensable pour éviter les longueurs de la mise en train.

Si la matière organique intervient dans la nitrification, en facilitant la multiplication des organismes, elle donne en outre à la terre une très grande capacité pour l'eau, mais elle n'intervient pas, comme on l'a cru très longtemps, par une action d'entraînement dans le processus de l'oxydation.

En effet, dans une nitrière active on ne constate pas sa disparition rapide par combustion. En voici un exemple:

Du terreau de jardinier dans lequel on a entretenu, par des additions de sulfate d'ammoniaque, une nitrification intensive du mois de mars 1905 au mois de février 1906 et qui, au début, contenait 16,95 pour 100 de carbone organique, en dosait 16,85 au bout de ces 11 mois, pendant lesquels 5g,500 d'azote ont été oxydés par kilogramme. L'oxygène s'est donc porté sur l'azote et non sur le carbone et la combustion des humates a été insignifiante. S'il s'en est produit une, elle a été compensée par la formation d'une nouvelle matière organique due à l'assimilation du carbone minéral, par les ferments eux-mêmes.

Dans le terreau placé dans les conditions ordinaires, un grand nombre d'organismes, et principalement les moisissures, agissent sur la substance humique comme agents de combustion et la font disparaître à l'état d'acide carbonique. Mais, lorsque, par l'apport de sels ammoniacaux, le terreau est transformé en une nitrière active, les organismes nitrifiants paraissent être les seuls maîtres du terrain et annihiler complètement l'action des autres microorganismes. Ceux-ci ne peuvent plus alors brûler la

matière organique et c'est pour cette raison que nous retrouvons dans la nitrière la totalité de la matière carbonée qui y existait primitivement.

Les substances humiques n'interviennent guère davantage en tant que matière azotée fournissant de l'ammoniaque pour la production des nitrates. Dans tous les essais où nous avons conservé une terre, un terreau ou une tourbe sans addition de sel ammoniacal pour déterminer la proportion du nitrate attribuable aux éléments du milieu terreux lui-même, nous n'avons constaté qu'une production de nitrate très faible, en tous cas négligeable, par rapport à celle que fournirait pendant le même temps le sel ammoniacal.

Les cinq terres types qui ont servi aux recherches précédentes, laissées sans addition de sel ammoniacal du 26 décembre 1905 au 21 mars 1906, maintenues humides, et remuées d'une façon très régulière, ont donné :

| | Azote nitrique par kilogr. | | Azote nitrifié |
|---|---|---|---|
| | le 26 déc. 1905. | le 21 mars 1906. | en 85 jours. |
| | g | g | g |
| I. Terre de jardin riche en humus | 0,022 | 0,077 | 0,055 |
| II. Terre silico-calcaire | 0,019 | 0,038 | 0,019 |
| III. Terreau de jardinier | 0,071 | 0,244 | 0,173 |
| IV. Terre argileuse | 0,019 | 0,032 | 0,013 |
| V. Terre calcaire | 0,009 | 0,026 | 0,017 |

Avec la tourbe additionnée de calcaire, c'est-à-dire placée dans les conditions les plus favorables, on obtient des résultats analogues :

| | Durée de la nitrification en jours. | Azote nitrifié par kilogr. |
|---|---|---|
| | | g |
| Tourbe compacte de la Somme | 175 | 0,026 |
| Tourbe compacte de l'Yonne | 257 | 0,016 |
| Tourbe mousseuse de l'Yonne | 257 | 0,038 |
| Tourbe très mousseuse de Hollande | 257 | 0,016 |
| Tourbe mousseuse de la Somme | 175 | 0,051 |

L'azote humique des tourbes noires très compactes de fond est donc à peu près inerte vis-à-vis des microorganismes. Celui des tourbes mousseuses de surface est un peu plus mobilisable, bien que, pour le sujet qui nous occupe, la quantité de nitre qu'il faut lui attribuer soit négligeable.

On peut faire cette objection que dans ces essais les ferments nitrificateurs sont peu actifs. Nous y avons répondu en faisant l'expérience suivante, qui a porté sur du terreau, une tourbe mousseuse de la Somme, une tourbe compacte de la Somme, ces deux tourbes broyées, humectées et additionnées de carbonate de chaux fin.

Une série a été mise en nitrification sans aucune addition de ferment étranger. Une autre a été au préalable ensemencée avec 1 pour 100 de terreau en voie de nitrification intensive.

Une troisième et une quatrième séries ont été stérilisées par un chauffage à 110°-115°, puis ensemencées, l'une avec du terreau ordinaire, l'autre avec du terreau en pleine nitrification. Au bout de 128 jours, on a dosé l'azote nitrifié :

| | Azote nitrifié par kilogramme (1). | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Non stérilisé. | | Stérilisé. | |
| | Non ensemencé. | Ensemencé avec 1 p. 100 de terreau nitrifiant intensivement. | Ensemencé avec 1 p. 100 de terreau ordinaire. | Ensemencé avec 1 p. 100 de terreau nitrifiant intensivement. |
| | g | g | g | g |
| Terreau .......... | 0,411 | 0,434 | 0,558 | 0,626 |
| Tourbe mousseuse. | 0,088 | 0,125 | 0,158 | 0,151 |
| Tourbe compacte.. | 0,152 | 0,164 | 0,293 | 0,260 |

Le chauffage a mobilisé un peu d'azote; mais les quan-

(1) Corrigé de l'azote nitrique introduit par la semence.

tités d'azote organique nitrifié dans un cas comme dans l'autre sont faibles, du moins si on les compare à celles de l'azote ammoniacal qui pourraient être oxydées dans le même temps et dans les mêmes conditions. Même des ferments très actifs n'ont pas eu prise sur cet azote humique, pas plus que les ferments qui existaient primitivement dans les matériaux mis en expérience. Quelle que soit la richesse d'un milieu terreux en azote organique, il ne faut donc pas compter sur celle-ci pour fournir un appoint notable à la formation des nitrates.

### INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Dans les nitrières artificielles, on ne se préoccupait guère autrefois de la température, qui est cependant un facteur essentiel dans le processus de la nitrification.

Tous les phénomènes biologiques sont compris entre des limites de température peu écartées et le maximum d'effet est généralement situé à un point précis.

Dans leurs premières études sur la nitrification [1] par les ferments organisés, MM. Schlœsing et Müntz avaient montré que, dans un milieu liquide, l'intensité nitrifiante, presque nulle à 5°, augmentait graduellement et assez rapidement jusqu'à 37° et qu'à partir de ce moment, il y avait une décroissance rapide, puis un arrêt complet à 55°.

Ces résultats n'ont pas été contredits et sont généralement admis. Pourtant, il nous a semblé utile de rechercher si une masse terreuse, comme celle qui forme les nitrières artificielles, avait son maximum d'intensité à cette même température. Le sol est un milieu des plus complexes, habité par des organismes divers et multiples, dont les effets biologiques peuvent être antagonistes. A côté des ferments nitrificateurs, fabriquant du nitre aux

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 1074.

dépens de l'ammoniaque, se trouvent de nombreuses espèces de moisissures et de bactéries, qui ont une tendance à s'emparer de l'ammoniaque introduite et du nitre formé, pour leur propre multiplication, et les transforment ainsi en azote organique.

Ces organismes peuvent encore produire des phénomènes de combustion qui éliminent l'azote à l'état gazeux. Quand les conditions s'y prêtent, ils jouent en outre le rôle de dénitrificateurs, c'est-à-dire qu'ils enlèvent l'oxygène qui avait été fixé sur l'azote. Ils peuvent ainsi le déverser dans l'atmosphère, soit à l'état libre, soit à l'état de composés moins oxygénés, ou même le faire retourner à celui ammoniacal. Dans l'établissement des nitrières, on ne saurait penser à opérer dans des milieux stérilisés où les ferments nitrificateurs seraient cultivés à l'état de pureté. Il faut compter avec tous ces organismes étrangers et opérer sur ce milieu complexe, en se bornant à favoriser l'action des organismes produisant le nitre.

Pour déterminer l'influence de la température, nous avons donc opéré sur la terre vivante, telle que la nature nous la présente. Le procédé que nous avons employé a consisté à incorporer à diverses terres, amenées à un état d'humectation convenable, une proportion déterminée de sulfate d'ammoniaque, et à les placer dans des conditions de température différentes et fixes, pour observer au bout d'un même temps la proportion de nitre formé.

Nous donnons en détail la description des appareils employés et du mode opératoire, celui-ci ayant été étudié d'une façon particulière et nous semblant pouvoir convenir pour des recherches analogues.

Les terres en expérience étaient placées dans des flacons plongés dans des bains-marie réglés à des températures maintenues constantes. On les aérait en les faisant traverser par un volume d'air, toujours le même, qu'on avait saturé d'eau, pour éviter leur dessiccation.

Les terres étaient au nombre de cinq. Pour les contenir, nous avions réuni dans chaque bain-marie cinq fla-

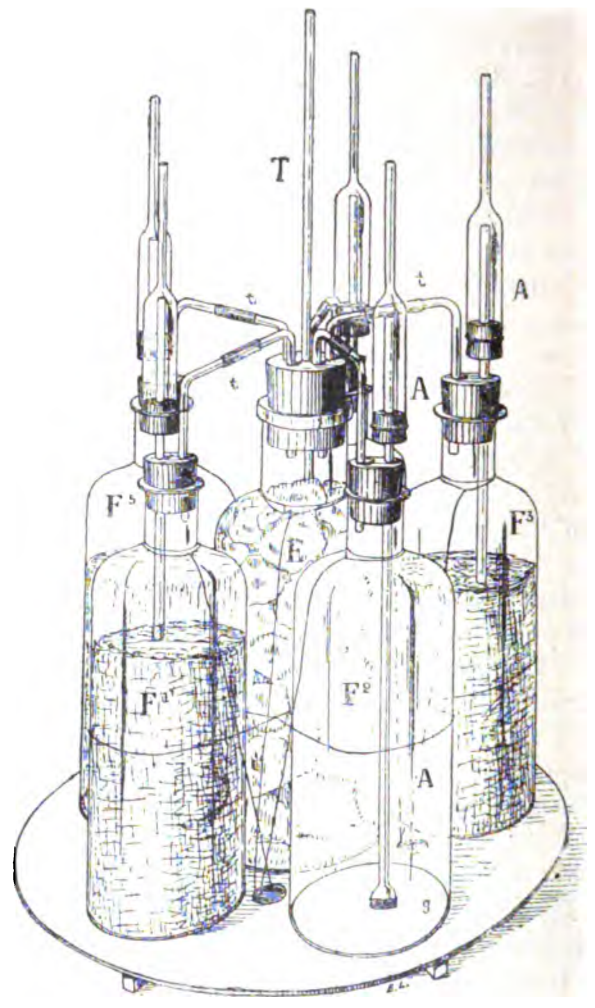



Fig. 1.

cons de $750^{cm^3}$ de capacité, disposés comme l'indique la figure 1. Ces flacons $F_1$, $F_2$, $F_3$, $F_4$, $F_5$ étaient groupés

autour d'un autre E, contenant des fragments d'éponges imprégnés d'eau et destinés à saturer de vapeur d'eau, à la température du bain-marie, l'air qui servait à renouveler l'atmosphère des flacons F. Ce courant d'air arrivait par le tube T, émergeant de l'eau du bain-marie, et il était distribué à chacun des flacons F par les tubes *t* qui débouchaient dans leur partie supérieure.

L'aspiration se faisait par le tube A plongeant au fond des flacons F. Afin d'éviter l'obstruction de ce dernier par les particules terreuses, on le terminait par un évasement en entonnoir, formé par un morceau de gaze *g*. Il y avait à craindre que l'air saturé de vapeur d'eau à une température relativement élevée ne condense cette humidité sur les parois des tubes au contact de l'air ambiant plus froid. L'eau condensée en venant couler sur la gaze et la terre aurait pu imperméabiliser la première et augmenter l'humidité de la seconde. Pour éviter cet inconvénient, on avait interposé les petites allonges A destinées à recueillir l'eau de condensation.

L'aération était produite à l'aide de trompes à perle, dont on avait réglé l'alimentation en eau et le débit en air par un dispositif semblable à celui qui est indiqué par la figure 2 (p. 540). Ces trompes étaient au nombre de cinq (I, II, III, IV et V). La trompe I était reliée par une canalisation de tubes de caoutchouc et de verre à T aux flacons $F_1$ de tous les bains-marie contenant la même terre I. En temps ordinaire, la communication entre la trompe et les flacons était interceptée à l'aide de pinces et la trompe marchait à vide. Quand on ouvrait la pince correspondante à l'un des flacons, le courant d'air passait par ce dernier. En ouvrant successivement les pinces des flacons F, pendant le même temps, on faisait donc passer, dans chacun des flacons, des volumes d'air égaux et l'on plaçait les terres qu'ils contenaient dans les conditions les plus comparables d'aération. Les autres trompes II, III, IV et V communi-

quaient de même avec les flacons $F_1$, $F_2$, $F_3$, $F_4$, $F_5$, et assuraient l'égale aération des terres II, III, IV et V. Cette opération était faite deux fois par jour. Chaque flacon était aéré pendant 5 minutes chaque fois, et les trompes étaient réglées de façon que pendant ce temps il passait $1^l$ d'air. La capacité des flacons étant de $750^{cm^3}$ et le poids de terre que l'on y introduisait étant de $300^g$, on pouvait considérer l'aération ainsi faite comme suffisante.

Ces terres appartenaient à des types très différents. La terre I était très humifère, de nature tourbeuse, riche en matière organique, provenant d'une vallée creusée dans des sols très argileux appartenant à l'étage de l'argile plastique. Aussi était-elle très argileuse. La terre II, prélevée au pied d'une falaise de craie sénonienne, était très argileuse et provenait de terrains tirant leur origine de l'argile plastique, mais elle contenait peu d'humus. La terre IV, siliceuse, provenait de l'étage des sables nummulitiques. Enfin, la terre V était une terre franche, riche en humus, un peu argileuse, des alluvions modernes de la rivière d'Oise. Toutes ces terres, sauf IV, étaient naturellement calcaires et faisaient une forte effervescence avec les acides. La terre IV, qui ne contenait que quelques millièmes de carbonate de chaux, a été additionnée de 5 pour 100 de blanc de Meudon finement pulvérisé.

Ces terres furent émiettées en évitant toute dessiccation; on les passa au tamis de $2^{mm}$ pour leur donner une parfaite homogénéité, après les avoir amenées au degré d'humidité qui, apprécié à la main, paraissait le plus favorable à la nitrification. On en pesa des lots de $300^g$ qu'on additionna de $0^g,45$ de sulfate d'ammoniaque, soit $1^g,5$ par kilogramme, incorporé par un mélange très intime. Cette terre fut introduite dans les flacons F de l'appareil décrit précédemment. Il y eut six séries de ces flacons, qui furent placés dans six bains-marie réglés aux températures suivantes : 19°, 24°, 29°, 34°, 39° et 44°.

On avait, au préalable, déterminé l'humidité des terres en expérience, ainsi que l'azote nitrique qu'elles contenaient déjà :

| | Humidité pour 100. | Azote nitrique par kilogramme. |
|---|---|---|
| | | g |
| I | 28,11 | 0,046 |
| II | 16,37 | 0,041 |
| III | 14,11 | 0,047 |
| IV | 11,54 | 0,006 |
| V | 14,85 | 0,033 |

Cette expérience a duré du 10 au 21 juillet, soit 11 jours, pendant lesquels l'aération des terres fut régulièrement faite. Les proportions d'azote nitrifié, pendant ce temps, ont été les suivantes :

| | Azote nitrifié par kilogramme. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Températures. | I. | II. | III. | IV. | V. |
| o | g | g | g | g | g |
| 19 | 0,110 | 0,140 | 0,107 | 0,161 | 0,016 |
| 24 | 0,120 | 0,157 | 0,138 | 0,133 | 0,013 |
| 29 | 0,126 | 0,154 | 0,112 | 0,171 | 0,020 |
| 34 | 0,076 | 0,051 | 0,084 | 0,071 | 0,025 |
| 39 | 0,067 | 0,017 | 0,052 | 0,025 | 0,012 |
| 44 | 0,040 | 0,011 | 0,063 | 0,009 | —0,011 |

A part quelques anomalies, on voit très nettement dans ces résultats, et pour toutes les terres, que l'optimum de température n'a pas été aux environs de 36°, qu'il est au contraire bien inférieur et compris entre 24° et 29°, quelquefois plus près du premier chiffre, comme dans le cas de la terre très humifère, quelquefois plus près du second; qu'à la température de 34° il y a déjà un ralentissement considérable qui s'accentue à 39° et plus encore à 44°.

D'autres expériences, conduites d'une façon identique, ont été faites avec des terres un peu différentes :

I. Terre de jardin (alluvions modernes de vallée) riche en humus.

II. Terre silico-calcaire (calcaire grossier et sables nummulitiques).
III. Terreau de jardinier calcaire.
IV. Terre argileuse (limon des plateaux).
V. Terre calcaire (sénonien).

Amenées sensiblement à leur optimum d'humidité, elles furent émiettées et tamisées pour les rendre bien homogènes. On en pesa des lots de $300^g$, auxquels on incorpora, par un mélange aussi parfait que possible, $0^g,3$ de phosphate de potasse et $0^g,6$ de sulfate d'ammoniaque.

Les dosages de l'humidité et de l'azote nitrique préexistant ont donné :

| | Humidité pour 100. | Azote nitrique par kilogramme. |
|---|---|---|
| | | g |
| I | 22,51 | 0,024 |
| II | 16,08 | 0,019 |
| III | 54,56 | 0,067 |
| IV | 16,86 | 0,011 |
| V | 13,25 | 0,006 |

Les températures ont été maintenues sensiblement constantes à l'aide de régulateurs et relevées deux fois par jour, afin d'avoir le maximum, le minimum et la moyenne.

Voici ce qui a été trouvé pour la durée de l'expérience :

| | Maximum. | Minimum. | Moyenne. |
|---|---|---|---|
| A | 15° | 14° | 14°,3 |
| B | 19,5 | 17 | 18,5 |
| C | 24,5 | 23,5 | 23,9 |
| D | 30,5 | 29,5 | 29,9 |
| E | 36 | 35,5 | 35,8 |
| F | 42 | 41,5 | 41,6 |

L'expérience a duré du 12 au 20 décembre, soit 8 jours.

Voici les résultats obtenus au bout de ce temps en

azote nitrifié par kilogramme :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g |
| A. 14°,3... | 0,038 | 0,016 | 0,128 | 0,001 | 0,003 |
| B. 18,5... | 0,066 | 0,039 | 0,312 | 0,027 | 0,016 |
| C. 23,9... | 0,088 | 0,071 | 0,379 | 0,053 | 0,023 |
| D. 29,9... | 0,117 | 0,106 | 0,270 | 0,059 | 0,026 |
| E. 35,8... | 0,082 | 0,022 | 0,005 | 0,033 | 0,013 |
| F. 41,6... | 0,005 | 0,006 | −0,067 | 0,014 | 0,010 |

Si nous laissons de côté le terreau n° III, que nous examinerons à part, nous voyons très nettement l'optimum situé aux environs de 30°, plutôt un peu en dessous, car il se rapproche plus du chiffre inférieur de 24° que du chiffre supérieur de 36°; à cette dernière température, il se produit un ralentissement considérable, qui s'accentue davantage lorsqu'on dépasse 41°. Ces chiffres nous conduisent à admettre que l'optimum de température pour les terres se trouve un peu au-dessous de 30°.

Pour le terreau, il ne s'est pas comporté de la même façon; nitrifiant très énergiquement, même à des températures peu élevées, il avait atteint son maximum à 24°, et à ce moment il avait nitrifié la plus grande partie de l'ammoniaque qui lui a été incorporée. A 30°, il y a un ralentissement très notable. A 36°, la nitrification est presque nulle, et vers 42° on ne trouve plus aucune trace de nitrate, celui même qui préexistait dans le terreau ayant disparu. Ces résultats montrent que le terreau, probablement à cause de sa grande richesse en matière organique, ne se comporte pas comme les terres proprement dites; que son maximum d'activité est situé aux environs de 24°; que la nitrification se ralentit rapidement au-dessus de cette température, pour devenir ensuite complètement nulle et arriver même à la dénitrification.

En se servant du terreau pour établir des nitrières, il conviendrait donc de maintenir la température aux environs de 24°.

Ces expériences ont été continuées, et le 30 décembre, soit 10 jours après la première prise, on a procédé à un nouvel examen; on a alors obtenu les résultats suivants :

| | Azote nitrifié par kilogramme de terre. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| A. 14°,3 ... | 0g,088 | 0g,125 | 0g,379 | 0g,059 | 0g,026 |
| B. 18,5 ... | 0,229 | 0,244 | 0,411 | 0,140 | 0,077 |
| C. 23,9 ... | 0,338 | 0,363 | 0,331 | 0,259 | 0,295 |
| D. 29,9 ... | 0,390 | 0,385 | 0,154 | 0,252 | 0,331 |
| E. 35,8 ... | 0,322 | 0,167 | 0,093 | 0,101 | 0,215 |
| F. 41,6 ... | 0,146 | 0,010 | −0,067 | 0,030 | 0,026 |

Ici encore nous voyons, pour les terres proprement dites, le maximum d'intensité situé entre 24° et 30°, avec une décroissance marquée à partir de cette dernière température.

Cependant ici, probablement par suite d'une acclimatation graduelle des organismes au milieu, à 36° encore il y a une nitrification très sensible. Vers 42°, sans être entièrement arrêtée, elle est beaucoup plus faible.

Cette expérience nous confirme donc encore dans la conviction que les nitrières terreuses ont leur maximum d'intensité situé entre 24° et 30°, et non à des températures plus élevées, comme on aurait pu le penser.

Pour le terreau, nous devons encore ici l'envisager à part; avec son activité nitrifiante, il avait, même au-dessous de 20°, oxydé toute l'ammoniaque. Au-dessus de cette température, il y a une proportion de nitrate moindre, même une destruction très nette du nitrate précédemment formé.

Nous constatons fréquemment cette dénitrification, lorsque la totalité de l'ammoniaque est oxydée et que, par suite, les organismes nitrificateurs ne peuvent pas poursuivre leur fonctionnement normal.

Pour les nitrières formées de matériaux riches en

humus, comme le terreau, il convient donc, non seulement de ne pas les soumettre à une température trop élevée, mais encore d'y maintenir constamment une certaine quantité de sel ammoniacal, pour que l'activité de la nitrification puisse se poursuivre et que des phénomènes dus à d'autres organismes n'arrivent pas à prévaloir. Ces diverses observations se rapportent exclusivement aux milieux terreux, c'est-à-dire à des masses plus ou moins inertes, imprégnées d'une solution nitrifiable immobilisée. Nous étudierons ailleurs le déversement continu de liquides chargés d'ammoniaque, sur des matériaux recouverts de ferments oxydants, et nous verrons qu'il y a des différences notables dans l'action de la température, suivant qu'on opère de l'une ou de l'autre façon.

### CONCENTRATION DES SOLUTIONS AMMONIACALES DANS LES LIQUIDES DU SOL.

Nous avons indiqué plus haut les raisons qui nous ont engagés à l'emploi des sels ammoniacaux comme matière première de la production des nitrates; mais on sait que ces sels, à dose massive, peuvent entraver la nitrification. Aussi y avait-il un grand intérêt à déterminer la dose optima de sels ammoniacaux qu'il faut donner à une terre pour avoir une formation de nitre aussi intense que possible.

Nous nous sommes servis, pour cette détermination, des cinq terres types qui ont été décrites plus haut et qui depuis leur prélèvement n'avaient pas subi de dessiccation, ni, d'une façon générale, aucune manipulation pouvant diminuer leur vitalité; elles furent amenées à un degré d'humidité convenable, que l'on appréciait à la main par leur aptitude à l'émiettement. On en pesa de chacune d'elles cinq lots de $1^{kg}$, que l'on additionna de $1^{g}$ de phosphate de potasse.

L'un d'eux ne fut pas additionné de sel ammoniacal; il devait servir de témoin et indiquer la proportion des nitrates qui pouvaient se former aux dépens de la matière azotée de la terre. Les autres furent additionnés respectivement de 2g, 5g, 8g et 12g de sulfate d'ammoniaque. Ce sel avait été très finement pulvérisé avant d'être incorporé et le mélange fut aussi intime que possible. Ces terres furent introduites dans des bocaux-conserves de 2l, recouvertes d'une plaque de verre et placées dans une chambre chauffée, où la température était maintenue constante à 27°, à l'aide d'un régulateur.

L'humidité des terres était la suivante :

| | | Eau pour 100. |
|---|---|---|
| I. | Terre de jardin, riche en humus........ | 19,55 |
| II. | Terre silico-calcaire (calcaire grossier).. | 10,20 |
| III. | Terreau de jardinier, calcaire.......... | 55,25 |
| IV. | Terre argileuse (limon des plateaux).... | 14,60 |
| V. | Terre calcaire (craie sénonienne)....... | 13,50 |

Cette humidité était maintenue constante par des arrosages. On avait pris au début le poids de la conserve et de son contenu, et chaque jour on ajoutait de l'eau, de façon à revenir au poids primitif. En même temps, on remuait la terre, pour répartir uniformément l'eau rajoutée.

Les proportions de sulfate d'ammoniaque calculées par litre d'eau imbibant la terre étaient les suivantes :

| | Sulfate d'ammoniaque par kilogr. de terre. | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | Terre IV. | Terre V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g | g |
| A............ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B............ | 2 | 10,23 | 19,61 | 3,62 | 13,70 | 14,81 |
| C............ | 5 | 25,57 | 49,02 | 9,05 | 34,25 | 37,04 |
| D...... .. .. | 8 | 40,92 | 78,43 | 14,48 | 54,79 | 59,26 |
| E............ | 12 | 61,38 | 117,65 | 21,72 | 82,29 | 88,89 |

Au bout de 7 jours, on a prélevé des échantillons pour le dosage des nitrates ; voici les résultats obtenus, exprimés en grammes d'azote nitrique par kilogramme :

| | | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | Terre IV. | Terre V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | g | g |
| A | Azote nitrique total.. | 0,013 | 0,006 | 0,096 | 0,006 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B | Azote nitrique total.. | 0,295 | 0,013 | 0,507 | 0,070 | 0,077 |
| | » nitrifié ....... | 0,282 | 0,007 | 0,411 | 0,064 | 0,064 |
| C | Azote nitrique total.. | 0,090 | 0,013 | 0,648 | 0,036 | 0,038 |
| | » nitrifié ....... | 0,077 | 0,007 | 0,552 | 0,030 | 0,025 |
| D | Azote nitrique total.. | 0,032 | 0,006 | 0,327 | 0,019 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0,019 | 0 | 0,231 | 0,013 | 0 |
| E | Azote nitrique total.. | 0,019 | 0,006 | 0,173 | 0,006 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0,006 | 0 | 0,077 | 0 | 0 |

Au bout de 7 autres jours, pour les terres I, II, IV et V, et au bout de 5 autres jours seulement pour le terreau III, on a de nouveau dosé les nitrates ; on a obtenu les chiffres suivants :

| | | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | Terre IV. | Terre V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | g | g |
| A | Azote nitrique total.. | 0,019 | 0,006 | 0,122 | 0,013 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0,006 | 0 | 0,026 | 0,007 | 0 |
| B | Azote nitrique total.. | 0,353 (1) | 0,064 | 0,969 (1) | 0,180 | 0,315 |
| | » nitrifié ....... | 0,340 | 0,058 | 0,873 | 0,174 | 0,302 |
| C | Azote nitrique total.. | 0,276 | 0,038 | 1,130 | 0,160 | 0,199 |
| | » nitrifié ....... | 0,263 | 0,032 | 1,034 | 0,154 | 0,186 |
| D | Azote nitrique total.. | 0,141 | 0,006 | 0,790 | 0,038 | 0,026 |
| | » nitrifié ....... | 0,128 | 0 | 0,694 | 0,032 | 0,013 |
| E | Azote nitrique total.. | 0,050 | 0,006 | 0,308 | 0,013 | // |
| | » nitrifié ....... | 0,037 | 0 | 0,212 | 0,007 | // |

Au bout d'une nouvelle période de 7 jours, on a trouvé

(1) Les lots IB et IIIB qui avaient nitrifié la plus grande partie de l'azote ammoniacal qu'ils avaient reçu ont été additionnés, après le précédent dosage, d'une nouvelle quantité de 2g de sulfate d'ammoniaque.

les proportions suivantes d'azote nitrifié par kilogramme de terre :

| | | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | TerrcTrere IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | g | g |
| A | Azote nitrique total.. | 0,019 | 0,006 | 0,141 | 0,013 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0,006 | 0 | 0.045 | 0,007 | » |
| B | Azote nitrique total.. | 0,456 | 0,160 | 1,541 (1) | 0,263 | 0,449 |
| | » nitrifié ....... | 0,443 | 0,154 | 1,445 | 0,257 | 0,436 |
| C | Azote nitrique total.. | 0,379 | 0,077 | 1,624 (1) | 0,250 | 0,520 |
| | » nitrifié ....... | 0,366 | 0,071 | 0,528 | 0,244 | 0,507 |
| D | Azote nitrique total.. | 0,225 | 0,006 | 1,521 | 0,.03 | 0,032 |
| | » nitrifié ....... | 0,212 | 0 | 1,425 | 0,097 | 0,019 |
| E | Azote nitrique total.. | 0,045 | 0,006 | 0,443 | 0,013 | 0,013 |
| | » nitrifié ....... | 0,032 | 0 | 0,347 | 0,007 | 0 |

Enfin, au bout d'une nouvelle période de 11 jours, soit depuis le commencement de l'expérience, au bout de 32 jours pour les terres I, II, IV et V, et au bout de 30 jours pour le terreau, on a fait une dernière série d'analyses qui ont donné, en azote nitrique, par kilogramme de terre :

| | | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | Terre IV. | Terre V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | g | g |
| A | Azote nitrique total.. | 0,032 | 0,006 | 0,135 | 0,026 | 0,019 |
| | » nitrifié ....... | 0,019 | 0 | 0,039 | 0,020 | 0,006 |
| B | Azote nitrique total.. | 0,661 | 0,392 | 1,618 | 0,340 | 0,417 |
| | » nitrifié ....... | 0,648 | 0,386 | 1,522 | 0,334 | 0,404 |
| C | Azote nitrique total.. | 0,616 | 0,815 | 2,080 | 0,347 | 0,796 |
| | » nitrifié ....... | 0,603 | 0,809 | 1,984 | 0,341 | 0,783 |
| D | Azote nitrique total.. | 0,764 | 0,013 | " | 0,347 | 0,038 |
| | » nitrifié ....... | 0,751 | 0,007 | " | 0,341 | 0,025 |
| E | Azote nitrique total.. | 0,122 | 0,006 | 2,382 | 0,026 | 0,019 |
| | » nitrifié ....... | 0,109 | 0 | 2,286 | 0,020 | 0,006 |

(1) Depuis le précédent dosage, le lot IIIB a reçu à deux reprises 2g par kilogramme de sulfate d'ammoniaque, pour remplacer celui qui avait disparu par suite de la nitrification. Le lot IIIC a reçu une fois 5g par kilogramme de sulfate d'ammoniaque.

On est frappé de la sensibilité très grande des ferments nitrificateurs vis-à-vis des sels ammoniacaux, ce qui confirme les observations des savants qui ont étudié la nitrification dans des solutions salines de concentrations variées, notamment MM. Boullanger et Massol [1]. Ces derniers ont montré que, dans des solutions qui contenaient plus de $8^g$ par litre de sulfate d'ammoniaque, la nitrification n'était pas complète et qu'elle était arrêtée lorsque cette proportion dépassait $40^g$ à $50^g$ par litre.

Dans les solutions qui imprègnent nos terres, il en est à peu près de même. En effet, pour toutes les terres, sauf pour le terreau, c'est pour la dose de $2^g$ de sulfate d'ammoniaque par kilogramme de terre que la nitrification s'est montrée le plus active. Or, si l'on se reporte au Tableau qui indique les concentrations correspondantes des solutions de sulfate d'ammoniaque dans les terres, on voit qu'elles sont respectivement 10,23; 19,61; 13,70 et 14,81 par litre. C'est donc vraisemblablement un peu au-dessous de ces chiffres que l'on pourrait trouver la concentration la plus favorable à la nitrification. Pour le terreau, c'est avec $5^g$ de sulfate par kilogramme, soit $9^g,5$ par litre d'eau, que l'intensité de la nitrification a été la plus grande.

Au point de vue de la concentration limite, à laquelle la nitrification est entravée, on voit dans la terre de jardin I que les ferments sont très fortement gênés, mais fournissent encore de petites quantités de nitrates, lorsqu'on y introduit $12^g$ par kilogramme de sulfate d'ammoniaque, ce qui donne des solutions contenant $61^g,38$ de ce sel par litre. Dans la terre argileuse III, la nitrification est arrêtée complètement pour une proportion de $12^g$ par kilogramme de sulfate d'ammoniaque; mais elle est encore très active avec $8^g$, soit $54^g,39$ par litre dans la solution aqueuse.

---

(1) *Ann. de l'Institut Pasteur*, 1903, p. 504.

Dans les terres légères calcaires II et V, la nitrification se montre également sensible à l'abondance des sels ammoniacaux, car il n'y a plus formation de nitrates lorsque la quantité de sulfate d'ammoniaque atteint 8g par kilogramme. Il est vrai que ces terres, ayant pour l'eau une capacité plus faible, sont moins humides que les autres, et que cette dose de sel ammoniacal correspond à des concentrations qui sont 78,43 pour la terre II et 59,26 pour la terre V par litre de solution aqueuse. Mais on remarque cependant que ce dernier chiffre de 59,26 pour la terre V est très voisin de 54,79, concentration à laquelle la terre IV continue à nitrifier, et inférieur à 61,38, voisin de la limite de concentration compatible avec la nitrification pour la terre I de jardin, riche en humus. Si l'on remarque que ces deux dernières terres, en raison de leur richesse plus grande en argile ou en humus, ont pour l'ammoniaqne un pouvoir absorbant plus grand, on peut penser que ce pouvoir absorbant intervient pour diminuer l'effet de l'ammoniaque sur les ferments.

En résumé, la nitrification s'arrête dans la terre lorsqu'on y introduit un sel ammoniacal en proportion telle que la concentration de la solution saline qui imprègne les particules terreuses soit portée au delà d'une certaine limite, qui semble varier entre 45g et 65g par litre, et qui est d'autant plus élevée que la terre est plus argileuse et surtout plus humifère, et par suite possède un pouvoir absorbant plus grand pour l'ammoniaque.

Pour la détermination de la concentration la plus favorable, il était nécessaire de faire une série d'essais analogues, mais avec des proportions plus faibles d'azote ammoniacal et avec des variations moins grandes de l'une à l'autre.

Nous avons repris l'expérience avec les mêmes terres qui avaient une humidité un peu différente, que donne le Tableau suivant :

| | | Eau pour 100. |
|---|---|---|
| I. | Terre de jardin | 20,85 |
| II. | Terre silico-calcaire | 14,42 |
| III. | Terreau calcaire de jardinier | 52,90 |
| IV. | Terre argileuse | 15,20 |
| V. | Terre calcaire | 11,59 |

Comme dans la série précédente, ces terres ont été réparties en lots de 1kg chacune et additionnées de doses variées de sulfate d'ammoniaque, ne dépassant pas 2g par kilogramme. Cette série était destinée à compléter la précédente, dans laquelle l'intensité maxima de la nitrification avait été obtenue avec 2g, c'est-à-dire la dose la plus faible.

Voici les poids de sulfate d'ammoniaque qui ont été introduits par kilogramme de terre et les concentrations correspondantes des solutions de ce sel dans leur eau d'imbibition :

| | Sulfate d'ammoniaque par kilogr. de terre. | Sulfate d'ammoniaque par litre d'eau dans | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Terre I. | Terre II. | Terreau III. | Terre IV. | Terre V. |
| | g | g | g | g | g | g |
| A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B | 0,5 | 2,49 | 3,47 | 0,94 | 3,29 | 4,31 |
| C | 1 | 4,80 | 6,93 | 1,89 | 6,58 | 8,63 |
| D | 1,5 | 7,19 | 10,40 | 2,83 | 9,87 | 12,94 |
| E | 2 | 9,59 | 13,87 | 3,78 | 13,16 | 17,26 |

Les résultats obtenus pour l'azote nitrifié ont été les suivants. Nous avons placé, à côté de ces résultats, ceux correspondant à l'azote nitrifié par jour :

| Sulfate d'ammoniaque mis par kilogr. de terre. | Azote nitrifié par kilogramme de terre. I. Terre de jardin. Total. | I. Terre de jardin. Par jour. | II. Terre silico-calcaire. Total. | II. Terre silico-calcaire. Par jour. | III. Terreau. Total. | III. Terreau. Par jour. | IV. Terre argileuse. Total. | IV. Terre argileuse. Par jour. | V. Terre argilo-calcaire. Total. | V. Terre argilo-calcaire. Par jour. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Du 11 au 13 décembre (48 heures).* | | | | | | | | | |
| | g | g | g | g | g | g | g | g | g | g |
| 0,5 | 0,015 | 0,0075 | 0,007 | 0,0035 | 0,095 | 0,0475 | 0,002 | 0,0010 | 0,005 | 0,0025 |
| 1,0 | 0,036 | 0,0180 | 0 | 0 | 0,117 | 0,0580 | 0,009 | 0,0045 | 0,005 | 0,0025 |
| 1,5 | 0,017 | 0,0085 | 0,005 | 0,0025 | 0,114 | 0,0570 | 0,009 | 0,0045 | 0,005 | 0,0025 |
| 2,0 | 0,012 | 0,0060 | 0,006 | 0,0030 | 0,098 | 0,0490 | 0,005 | 0,0025 | 0,002 | 0,0010 |
| | *Du 13 au 18 décembre (5 jours).* | | | | | | | | | |
| 0,5 | 0,082 | 0,0134 | 0,038 | 0,0040 | 0,109 | 0,003 | 0,038 | 0,0070 | 0,015 | 0,0020 |
| 1,0 | 0,090 | 0,0120 | 0,037 | 0,0070 | 0,209 | 0,018 | 0,040 | 0,0060 | 0,020 | 0,0030 |
| 1,5 | 0,066 | 0,0098 | 0,008 | 0,0006 | 0,279 | 0,033 | 0,027 | 0,0036 | 0,017 | 0,0024 |
| 2,0 | 0,084 | 0,0144 | 0,032 | 0,0050 | 0,287 | 0,038 | 0,040 | 0,0070 | 0,003 | 0,0002 |
| | *Du 18 au 26 décembre (8 jours).* | | | | | | | | | |
| 0,5 | 0,097 | 0,0020 | 0,112 | 0,0092 | 0,151 | 0,005 | 0,054 | 0,0020 | 0,061 | 0,006 |
| 1,0 | 0,187 | 0,0120 | 0,116 | 0,0100 | 0,202 | 0 | 0,077 | 0,0045 | 0,052 | 0,008 |
| 1,5 | 0,222 | 0,0195 | 0,022 | 0,0020 | 0,273 | 0 | 0,071 | 0,0050 | 0,084 | 0,008 |
| 2,0 | 0,196 | 0,0140 | 0,196 | 0,0205 | 0,375 | 0,011 | 0,100 | 0,0075 | 0,013 | 0,001 |

Ces résultats se rapportent à la phase d'incubation des organismes nitrificateurs, pendant laquelle les phénomènes de l'oxydation de l'azote présentent toujours des anomalies et des irrégularités; nous n'en pouvons tirer d'autre conclusion que celle-ci : Dans ces limites de concentration du sulfate d'ammoniaque, envisagée tant par rapport à un poids déterminé de terre que par rapport à la proportion des liquides du sol, il n'y a pas d'action frappante sur la marche de la nitrification.

En effet, nous n'avons pas trouvé entre ces limites un optimum. Des variations dans les doses de sulfate d'ammoniaque de l'ordre de grandeur de celles employées dans cette expérience sont donc indifférentes. On verra plus loin que nous constatons des faits analogues en opérant sur des milieux liquides s'écoulant sur un champ oxydant ensemencé d'organismes nitrificateurs.

Dans ce qui précède, nous avons surtout envisagé les proportions de sulfate d'ammoniaque qu'on pouvait incorporer à un poids donné de terre; mais les diverses terres contenant des proportions très variables d'eau, suivant leur nature (en général de 10 à 60 pour 100) pour se trouver à l'optimum d'humidité, la concentration du sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol est extrêmement différente.

Pour des essais comparatifs, il est donc plus logique de proportionner le sel ammoniacal à la quantité d'eau existant dans la terre, qu'à la quantité de terre elle-même. On peut admettre que ce sel ammoniacal est, dans tous les cas, entièrement dissous dans les liquides du sol, et qu'en réalité les organismes nitrificateurs travaillent en présence d'une solution de sel ammoniacal à des degrés de concentration variables. Nous avons donc répété les opérations précédentes en introduisant dans les diverses terres du sulfate d'ammoniaque, non pas à tant par kilogramme de terre, mais à tant par litre de l'eau imprégnant

le sol, afin d'obtenir ainsi des solutions ammoniacales de mêmes concentrations.

Pour nous mettre à l'abri de l'influence perturbatrice et des effets capricieux de la période d'incubation, nous avons prolongé les expériences bien au delà de la limite à laquelle ces influences se font sentir, afin de nous trouver sous le régime normal d'une nitrification régulière et continue. En outre, à mesure de la disparition de l'ammoniaque par la nitrification, nous avons rajouté le sel ammoniacal de 3 jours en 3 jours pour remplacer celui qui avait été oxydé. Sa concentration dans les liquides du sol était donc maintenue très sensiblement constante pendant toute la durée des expériences. Nous savions déjà que la proportion des nitrates dans les liquides du sol n'exerce aucune action sur la marche de la nitrification dans les conditions où nous étions placés. N'ayant pas à nous préoccuper de la présence de ces nitrates, nous étions autorisés à attribuer au sel ammoniacal seul les effets constatés sur les proportions de nitre formé.

Voici comment l'expérience a été organisée. Nous avons encore opéré sur les cinq terres types des expériences précédentes; elles ont été amenées à l'état d'humidité que comportait leur nature.

La proportion d'eau dans chacune de ces terres était alors :

| | Eau pour 100. |
|---|---|
| I. Terre de jardin........ | 21,85 |
| II. Terre silico-calcaire... | 15,42 |
| III. Terreau............. | 53,90 |
| IV. Terre argileuse....... | 16,20 |
| V. Terre calcaire......... | 12,59 |

Des lots de $1^{kg}$ de terre, additionnés chacun de $1^{g}$ de phosphate de potasse, ont été placés dans des bocaux à large ouverture de $2^{l}$ de capacité, bouchés imparfaitement et placés dans une salle chauffée à 24°. On maintenait

l'humidité constante par des additions d'eau. Les bouchons permettaient un renouvellement suffisant de l'air et s'opposaient à une évaporation trop rapide.

Les lots A n'ont pas reçu de sulfate d'ammoniaque et ont servi de témoin. Les lots B ont reçu 3g de sulfate d'ammoniaque par litre d'eau contenue dans la terre, soit :

| Numéros des terres. | Par kilogramme de terre. |
|---|---|
| | g |
| I | 0,655 |
| II | 0,463 |
| III | 1,617 |
| IV | 0,486 |
| V | 0,378 |

Les lots C ont reçu 6g de sulfate d'ammoniaque par litre d'eau contenue dans la terre, soit :

| Numéros des terres. | Par kilogramme de terre. |
|---|---|
| | g |
| I | 1,311 |
| II | 0,925 |
| III | 3,234 |
| IV | 0,972 |
| V | 0,755 |

Les lots D ont reçu 9g de sulfate d'ammoniaque par litre d'eau contenue dans la terre, soit :

| Numéros des terres. | Par kilogramme de terre. |
|---|---|
| | g |
| I | 1,966 |
| II | 1,388 |
| III | 4,851 |
| IV | 1,458 |
| V | 1,133 |

L'expérience a été mise en train le 21 décembre 1905. Cherchant exclusivement à étudier la nitrification du sulfate d'ammoniaque, nous n'avions pas à tenir compte du

nitrate provenant de l'oxydation de la matière organique existant dans la terre. Les témoins nous permettaient de faire la correction des nitrates qui préexistaient et de ceux qui avaient pu se former aux dépens des éléments du sol. Cette correction a d'ailleurs été faible.

Le 26 décembre, après 5 jours, on a fait les dosages du nitrate.

Voici les résultats obtenus pour l'azote nitrifié par kilogramme de terre :

| Numéros des terres. | B. (3g par litre). | C. (6g par litre). | D. (9g par litre). |
|---|---|---|---|
| | g | g | g |
| I.......... | 0,039 | 0,030 | 0,036 |
| II......... | 0,042 | 0,013 | 0,013 |
| III........ | 0,250 | 0,150 | 0,073 |
| IV......... | 0,013 | 0,019 | 0,003 |
| V......... | 0,007 | 0,016 | 0,016 |

A partir du 4 janvier, on a rajouté de 3 jours en 3 jours du sulfate d'ammoniaque pour compléter la teneur en sel ammoniacal à la dose primitive. Dans ce but, on prélevait un échantillon de terre, on y déterminait l'ammoniaque restant par un dosage rapide, en distillant avec de la magnésie et l'on y rajoutait dans chaque lot assez de sulfate d'ammoniaque pour ramener les proportions primitives de 3g, 6g et 9g par litre d'eau de la terre. Les quantités ainsi ajoutées du 4 au 29 janvier sont les suivantes :

| Numéros des terres. | Sulfate d'ammoniaque. | | |
|---|---|---|---|
| | B. | C. | D. |
| | g | g | g |
| I.......... | 3,032 | 4,443 | 4,294 |
| II......... | 1,854 | 2,839 | 2,052 |
| III........ | 5,337 | 6,349 | 6.834 |
| IV......... | 0,773 | 1,188 | 1,682 |
| V......... | 1,438 | 2,390 | 2,785 |

Le 31 janvier, on procède au dosage de l'azote nitrifié.

On trouve :

| Numéros des terres. | Azote nitrifié par kilogr. de terre. B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| | g | g | g |
| I.......... | 0,668 | 0,745 | 0,649 |
| II......... | 0,388 | 0,600 | 0,267 |
| III......... | 1,232 | 1,271 | 0,950 |
| IV......... | 0,176 | 0,305 | 0,395 |
| V.......... | 0,334 | 0,495 | 0,623 |

Ces premières déterminations ne nous permettent aucune conclusion. En effet, dans certaines terres, la nitrification était quelque peu ralentie avec l'augmentation de la concentration du sel ammoniacal ; dans d'autres, elle était accélérée. Nous avons dû continuer les expériences pour leur faire donner des résultats d'une plus grande netteté. Du 1er février au 7 mars, on a encore maintenu constantes les proportions de sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol par des additions qui ont été les suivantes :

| Numéros des terres. | Sulfate d'ammoniaque. B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| | g | g | g |
| I.......... | 1,615 | 0,742 | 1,100 |
| II......... | 1,998 | 2,234 | 1,603 |
| III........ | 3,706 | 4,884 | 4,488 |
| IV......... | 2,799 | 2,701 | 2,325 |
| V.......... | 1,737 | 1,057 | 1,037 |

Le 28 janvier, le dosage des nitrates a donné par kilogramme de terre :

| Numéros des terres. | Azote nitrique. B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| | g | g | g |
| I.......... | 1,021 | 0,931 | 0,976 |
| II......... | 0,797 | 1,053 | 0,758 |
| III......... | 1,721 | 2,157 | 2,119 |
| IV......... | 0,713 | 0,796 | 0,739 |
| V.......... | 0,668 | 0,681 | 0,803 |

Ici encore nous ne constatons pas de différence frappante suivant le degré de concentration du sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol.

Du 28 février au 17 mars, on a rajouté les quantités suivantes :

| Numéros des terres. | Sulfate d'ammoniaque. B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| I.......... | 0g,961 | 1g,654 | 0g,984 |
| II......... | 0,516 | 0,233 | 1,049 |
| III........ | 2,975 | 3,737 | 5,224 |
| IV......... | 0,612 | 0,127 | 0,310 |
| V......... | 0,146 | 0,111 | 0,546 |

Le 21 mars, le dosage des nitrates a donné :

| Numéros des terres. | Azote nitrique par kilogr. de terre. B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| I.......... | 1g,355 | 1g,104 | 1g,303 |
| II......... | 0,893 | 1,092 | 1,098 |
| III........ | 2,786 | 3,133 | 2,940 |
| IV......... | 0,809 | 0,886 | 0,880 |
| V......... | 0,706 | 0,751 | 0,931 |

Nous voyons encore ici qu'il n'y a pas d'effet manifeste de la concentration du sulfate d'ammoniaque sur la marche de la nitrification, si l'on ne dépasse pas cette limite de 9g par litre de l'eau du sol.

C'est ce que nous faisaient prévoir les essais relatés précédemment où des terres nitrifiaient encore lorsque l'eau qui les imprégnait contenait aux environs de 50g de sulfate d'ammoniaque par litre.

On peut donc incorporer au sol, sans craindre de voir s'arrêter la nitrification, des quantités de sulfate d'ammoniaque assez considérables, à la condition de ne pas dépasser une certaine limite de concentration, que nous

pouvons fixer aux environs de 50g à 60g par litre de liquide imprégnant le sol.

En établissant des nitrières basées sur la transformation du sulfate d'ammoniaque, il faut donc se guider, pour l'addition du sel ammoniacal, non pas sur la proportion de terre mise en œuvre, mais sur la proportion d'eau que renferme cette terre; la terre n'intervient sous ce rapport que par sa capacité pour l'eau, et celles qui retiennent le plus d'eau sans être noyées peuvent recevoir les plus fortes proportions de sel ammoniacal. Tout se passe, en réalité, comme si la nitrification s'opérait dans une solution, indépendamment des particules terreuses, qui ne sont là que pour fournir le support sur lequel se fixent et se développent les organismes nitrificateurs.

Ainsi, dans une terre ne contenant que 12 pour 100 d'eau, on ne devra pas dépasser une proportion de sulfate d'ammoniaque de 5g à 6g par kilogramme, tandis que dans une terre capable de retenir 50 pour 100 d'eau on pourra atteindre 25g sans arrêter la nitrification.

La dose optima qu'en pratique il faut maintenir dans les nitrières, pour leur permettre d'atteindre leur maximum d'intensité, est au-dessous de ces limites. Pour une terre contenant 12 pour 100 d'eau, elle est voisine de 1g par kilogramme de sulfate d'ammoniaque. Pour celle qui contient 50 pour 100 d'eau, elle atteint 3g à 4g.

Les terres humifères, qui peuvent retenir jusqu'à 60 et même 80 pour 100 d'eau, sont donc tout particulièrement aptes à être enrichies en sulfate d'ammoniaque, sans risque de voir les phénomènes d'oxydation se ralentir.

Mais, comme nous l'avons déjà dit, la quantité d'eau dans une terre donnée ne doit pas dépasser une certaine limite, sans quoi, non seulement la nitrification ne se produit plus, mais encore des phénomènes de réduction des nitrates apparaissent, ou bien encore on constate le dé-

veloppement d'autres organismes, particulièrement de moisissures, qui emploient le salpêtre formé pour leur propre alimentation.

La nature des terres étant variable pour ainsi dire à l'infini, l'optimum d'humidité pour chacune d'elles doit être déterminé expérimentalement et ne peut pas être fixé *a priori*.

Nous avons établi quelques esssais pour voir quelle était l'influence de l'augmentation ou de la diminution de l'eau, en nous maintenant au voisinage de l'humectation que supporte une terre sans perdre son ameublissement.

| | Eau pour 100. | Acide nitrique formé. |
|---|---|---|
| | g | g |
| Terre de bergerie ......... | 20,17 | 0,217 |
| » ......... | 26,83 | 0,137 |
| Terre de jardin ........... | 16,95 | 0,401 |
| » ........... | 21,10 | 0,571 |
| Terre calcaire............. | 12,90 | 0,125 |
| » ............. | 17,25 | 0,363 |

On voit que l'influence du taux d'humidité est considérable, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. La nitrification est en général d'autant plus active que la terre est plus humide, jusqu'à une limite d'humectation compatible avec une bonne aération. C'est ce que M. Th. Schlœsing fils ([1]) avait déjà mis en relief.

M. Giustiniani ([2]), dans une étude sur l'influence de l'humidité sur la nitrification et la dénitrification dans les terres, a constaté qu'au-dessous d'une certaine proportion d'eau, qui a été de 6 pour 100 dans une terre franche et une terre de jardin, il n'y avait plus de nitrification, mais au contraire disparition des azotates déjà formés.

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 824.
([2]) *Ann. agron.*, t. XXVII, p. 262.

Cette limite est variable dans les sols suivant la proportion d'argile et surtout d'humus qu'ils contiennent. M. Schlœsing fils attribue ces différences aux variations de l'épaisseur moyenne des couches d'eau revêtant les éléments terreux. Cette épaisseur aurait une « limite au-« dessous de laquelle les attractions capillaires retenant « l'eau et les principes dissous sur les éléments du sol « sont devenues en presque tous les points supérieures à « l'osmose qui faisait pénétrer cette eau et ces principes « dans les cellules microbiennes » ([1]).

Nous avons cherché s'il y avait une corrélation entre cet effet accélérateur de l'humidité et les procédés empiriques que nous avons employés pour apprécier si celle-ci était au degré le plus favorable. Ces procédés empiriques ont consisté à presser la terre entre les doigts et à observer si elle reste agglutinée ou si elle s'émiette après cette pression. Nous avons encore regardé si, serrée d'une manière identique entre des doubles de papier buvard, elle mouillait ou non ce papier. Les terres les plus humides qui ont le mieux nitrifié ne s'attachaient pas aux doigts et s'émiettaient encore facilement après cette pression. C'est une limite que nous conseillons de ne pas dépasser.

Serrées entre des doubles de papier buvard, les terres les moins humides qui nitrifiaient le moins bien ne mouillaient pas le papier. Les terres plus humides qui nitrifiaient plus abondamment formaient des taches humides sur le papier. On peut donc pousser le degré d'humidité sans inconvénient jusqu'à cette limite où la terre serrée entre des doubles de papier buvard laisse sur celui-ci des taches humides. Comme il y a un grand intérêt pour l'activité de la nitrification à rendre la terre aussi humide que possible, sans dépasser la limite optima de la nitrification, cette méthode empirique peut donner des indications

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 827.

utiles, en permettant de fixer le degré d'humidité auquel on doit s'arrêter.

Quoi qu'il en soit de ce mode d'appréciation, bien imparfait, le seul guide que nous ayons *a priori* en établissant une nitrière, c'est cet examen superficiel qui consiste à s'assurer si la terre est bien fraîche, c'est-à-dire suffisamment humide, tout en restant bien ressuyée, ne se prenant pas en pâte sous la pression des doigts, et retenant avec énergie l'eau qui y est incorporée.

Un autre point devait encore nous préoccuper, celui du pouvoir absorbant de la terre. On sait, d'après Brustlein (1), que les terres doivent à l'humus et à l'argile qu'elles renferment la faculté de fixer l'ammoniaque et de l'immobiliser en quelque sorte.

Nous avons cherché si la concentration des sels ammoniacaux pouvait être plus forte dans les terres ayant à un plus haut degré cette faculté absorbante qui pourrait enlever à l'ammoniaque une partie de sa causticité. Nous avons déterminé cette absorption dans nos terres en expérience. Après 24 heures, les terres en contact avec une solution contenant 2 pour 100 de sulfate d'ammoniaque ont donné les résultats suivants :

| Numéro de la terre. | Azote ammoniacal absorbé par 100g de terre supposée sèche. |
|---|---|
| | g |
| I | 0,1176 |
| II | 0,0714 |
| III | 0,2058 |
| IV | 0,1302 |

On voit que cette faculté d'absorption est assez variable et, comme on devait s'y attendre, beaucoup plus élevée

(1) BOUSSINGAULT, *Agronomie, Chimie agricole, Physiologie*. t. II, p. 132.

dans le terreau, si riche en matière humique. Mais, en rapprochant ces résultats de ceux que nous ont donnés les degrés de concentration des sels ammoniacaux dans les liquides du sol, il ne nous semble pas qu'il y ait une corrélation frappante entre les propriétés absorbantes pour l'ammoniaque et les quantités de sels ammoniacaux que peuvent supporter les diverses terres. C'est plutôt et presque exclusivement la proportion d'eau dans un sol qui établit la limite à laquelle l'incorporation du sel ammoniacal devient nuisible.

#### DE LA LIMITE D'ENRICHISSEMENT DES NITRIÈRES TERREUSES.

Les nitrières qu'on établissait autrefois à l'aide de matériaux divers donnaient ordinairement, d'après Boussingault [1], au bout de deux ans d'entretien, d'arrosages et d'addition de matières nitrifiables, $5^{kg}$ de salpêtre brut par mètre cube. On avait ainsi à lessiver des matériaux extrêmement volumineux pour obtenir des quantités minimes de produits élaborés. Dès le début de nos études sur ce sujet, nous nous sommes préoccupés non seulement de la rapidité de la nitrification, mais aussi de la possibilité d'enrichir ces matériaux en salpêtre afin d'obtenir, dans un même travail d'extraction, des quantités de nitre beaucoup plus considérables. Nous avons donc établi, dans des caisses placées dans un local clos, à une température variant de 24° à 26°, diverses terres aptes à nitrifier, auxquelles nous avons incorporé du sulfate d'ammoniaque en rajoutant de nouvelles quantités de ce sel à mesure que son azote était transformé en nitrate. En même temps, on maintenait leur humidité constante par des additions d'eau, et on les remuait souvent à l'aide d'un instrument en fer, simulant un labour. Dans cette série de recherches, nous n'avons pas, dès l'origine,

---

(1) Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole, Physiologie*, t II, p. 43.

abouti à une nitrification rapide. Nous ne pensions pas d'ailleurs, à ce moment, que celle-ci pouvait être aussi active que nous l'avons constaté dans la suite. Aussi, de cette première série, qui a été continuée pendant plus d'un an, ne faut-il retenir que ce qui a trait à la possibilité d'accumuler le nitre dans le sol, et à la fixation de la limite d'enrichissement en nitrate de chaux, à partir de laquelle la marche du phénomène se trouve entravée ou complètement arrêtée.

Les terres mises en expérience avaient été les suivantes :

1° Terre prélevée sur le sol d'une bergerie du Val Pendant, près de Presles (Seine-et-Oise). Cette terre, un peu argileuse, sensiblement calcaire, contenait 14,7 pour 100 d'humidité, et par kilogramme :

| | |
|---|---|
| | g |
| Azote ammoniacal | 0,0077 |
| Azote nitrique | 0,372 |
| Azote organique | 1,637 |

Elle était relativement pauvre en humus, ce qui s'explique par ce fait que la bergerie n'était occupée que depuis trois ans.

2° La même terre, débarrassée des nitrates préexistants par un lavage répété trois fois, avec environ $10^l$ d'eau pour $5^{kg}$ de terre. Ressuyée à l'air jusqu'à contenir encore 14,7 pour 100 d'humidité, elle titrait encore $0^g,089$ d'azote nitrique par kilogramme.

3° et 4° Du terreau de jardinier formé par la décomposition d'un mélange de fumier de cheval, de feuilles et de terre calcaire, débarrassé des cailloux, bien humide et s'émiettant facilement.

Ce terreau contenait :

| | Pour 100. |
|---|---|
| Eau | 51,50 |
| Matières organiques | 20,83 |
| Matières minérales | 27,67 |
| | dont 5,87 de carbonate de calcium. |

On y a dosé par kilogramme :

| | |
|---|---|
| Azote nitrique.................... | $0^g,270$ |
| Azote ammoniacal............... | $0^g,370$ |

5° Un mélange de deux parties de ce terreau pour une de la terre de bergerie.

6° Un terreau de jardinier d'une autre provenance contenant :

| | | |
|---|---|---|
| Eau........................ | 54,57 | pour 100. |
| Azote organique........... | $7^g,899$ | par kilog. |
| Azote ammoniacal.......... | $0^g,749$ | » |
| Azote nitrique............. | $0^g,385$ | » |

Ces divers milieux avaient été additionnés de sulfate d'ammoniaque, à raison de $2^g$ par kilogramme. On rajoutait de temps en temps de nouvelles quantités de ce sel en se guidant surtout d'après le dosage de l'azote nitrifié, que l'on faisait assez régulièrement. Voici quelques résultats qui montrent l'enrichissement progressif en nitre :

Azote nitrique par kilogramme de terre.

| 1905. | I. Terre de bergerie. | II. Terre de bergerie lavée. | III. Terreau. | IV. Terreau. | V. Mélange de terreau et de terre de bergerie. | VI. Autre terreau. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1er Mars. | 0,372 | | | | | |
| 11 Mars.. | 0,368 | | 0,270 | 0,270 | 0,301 | |
| 27 Mars.. | 0,456 | | 0,445 | 0,303 | 0,426 | |
| 20 Avril. | 0,504 | | 0,468 | 0,256 | 0,440 | |
| 6 Mai.... | 0,501 | | 0,631 | 0,308 | 0,539 | |
| 13 Mai... | | 0,089 | | | | |
| 30 Mai... | 0,648 | 0,295 | 0,822 | 0,501 | 0,719 | |
| 3 Juin... | | | | | | 0,385 |
| 7 Juin... | 0,918 | 0,468 | 1,226 | 0,822 | 1,008 | |
| 15 Juin.. | 1,207 | 0,841 | 1,451 | 1,072 | 1,400 | 0,648 |
| 24 Juin.. | 1,451 | 1,104 | 1,836 | 1,573 | 1,740 | 0,802 |
| 3 Juillet. | 1,637 | 1,335 | 1,984 | 1,746 | 2,170 | 1,072 |

Azote nitrique par kilogramme de terre.

| | I. Terre de bergerie. | II. Terre de bergerie lavée. | III. Terreau. | IV. Terreau. | V. Mélange de terreau et de terre de bergerie. | VI. Autre terreau. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1905. | | | | | | |
| 12 Juillet. | 1,733 | 1,676 | 2,151 | 2,119 | 1,977 | 1,181 |
| 26 Juillet. | 2,131 | 2,061 | 2,446 | 2,311 | 2,510 | 1,765 |
| 8 Août... | 2,504 | 2,285 | 2,748 | 2,606 | 3,005 | 1,875 |
| 29 Sept.. | 3,042 | 2,800 | 3,274 | 2,760 | 3,466 | 1,938 |
| 26 Oct... | 3,198 | 2,684 | 3,042 | 2,976 | 3,852 | 2,016 |
| 6 Nov... | 3,530 | 2,966 | 3,082 | 3,198 | 3,864 | 2,492 |
| 16 Nov.. | 3,916 | 3,062 | 3,800 | 3,788 | 4,468 | 3,042 |
| 23 Nov.. | 3,916 | 3,158 | 4,288 | | 4,584 | 3,042 |
| 1er Déc.. | 4,026 | 3,362 | 4,258 | 3,940 | 4,810 | 3,476 |
| 1906. | | | | | | |
| 3 Janvier. | 4,622 | 3,904 | 4,160 | 4,456 | 5,136 | 3,582 |
| 15 Fév... | 5,104 | 5,136 | 5,585 | 5,104 | 6,356 | 4,109 |
| 10 Mars.. | 5,361 | 4,719 | 5,650 | 6,227 | 6,259 | 5,393 |
| 23 Juin.. | 6,324 | 5,040 | 5,650 | 5,874 | 6,264 | 4,301 |

La proportion d'azote nitrifié a donc augmenté graduellement et d'une manière assez régulière, jusqu'à atteindre environ 6g par kilogramme de terre, et ce chiffre a même été dépassé.

L'azote ainsi nitrifié correspond, dans les cas les plus favorables, à environ 44g de nitrate de potasse pur par kilogramme de terre et cette quantité dépasse ainsi de beaucoup les chiffres que l'on obtenait autrefois, puisqu'elle est presque décuple. Nous voyons déjà, dans ces premières tentatives, la possibilité d'établir des nitrières donnant, dans le même temps, vingt fois plus de salpêtre que les nitrières anciennes. Mais nous n'avons pas pu dépasser un certain enrichissement et même nous avons vu que, à partir d'une certaine limite, ces terres ont eu une tendance très marquée à la déperdition du nitre.

Les causes de cette déperdition sont multiples. Les

unes, dans ces expériences, tenaient au mode opératoire lui-même. Les caisses en bois qui contenaient les terres absorbaient une partie importante des éléments solubles, par suite d'une évaporation qui se faisait à travers les parois toujours humides et formant un milieu très favorable au développement des moisissures, grands consommateurs de nitrates.

Ces moisissures ont également une tendance à se développer au sein même de la terre, surtout lorsque celle-ci est riche en matières organiques et que l'accumulation du nitre est plus grande.

La prédominance des moisissures est combattue par l'activité des ferments nitriques qui, en présence d'une quantité convenable d'ammoniaque, se multiplient et prennent la place des organismes concurrents. Il y a donc un équilibre que l'on arrive à maintenir en faveur des ferments nitrificateurs, en leur fournissant régulièrement des sels ammoniacaux. C'est ce qui n'a pas toujours été fait dans ces premières expériences, ce qui explique l'irrégularité dans l'accroissement du nitre.

Les ferments nitrificateurs n'ont pas seulement besoin d'azote ammoniacal pour élaborer les nitrates, il leur faut aussi une base terreuse ou alcalino-terreuse qui se combine à l'acide azotique formé; or, la nitrification s'était poursuivie dans nos terres jusqu'à la destruction complète du carbonate de chaux, puis elle s'est arrêtée, laissant le champ libre aux organismes destructeurs de nitre. Ce fait s'est produit en novembre 1905; à cette époque, on a constaté, non seulement un arrêt dans la formation du nitre, mais aussi la disparition partielle de celui qui était déjà accumulé.

Par un apport de carbonate de chaux, on a provoqué un nouveau départ de la nitrification, mais il n'en est pas moins vrai que les ferments ont perdu, pendant ce temps

d'arrêt, une partie de la prédominance qu'ils avaient acquise.

Une autre cause de ralentissement de la nitrification et, par conséquent, aussi une circonstance favorable à la dénitrification, c'est l'enrichissement en nitrate qui a fini par atteindre une valeur maxima. Dans des expériences ultérieures, on a pu éviter en grande partie ces inconvénients.

Une autre cause a contribué à ralentir la nitrification : à mesure que les terres, et surtout les terres de bergerie, s'enrichissaient en nitrates, leurs propriétés physiques se modifiaient. Elles avaient de plus en plus tendance à s'agglomérer, à se prendre en pâte, bien que l'on ait pris soin de ne pas changer le taux de leur humidité.

Malgré les imperfections que nous signalons dans la façon dont l'expérience a été conduite, l'accumulation de l'azote nitrifié a été considérable. Si, au lieu de considérer le nitre formé par rapport au poids de la terre, nous l'évaluons par rapport à la quantité de liquide que ces terres contiennent, nous nous trouvons en présence de solutions extrêmement concentrées, puisque nous avons :

| Numéros des terres. | Poids d'azote nitrique par kilogr. de terre. | Quantité d'eau dans 100g de terre. | Poids d'azote nitrique par litre d'eau. | Nitrate de potasse par litre d'eau. |
|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g |
| I | 6,324 | 17,90 | 35,3 | 254,6 |
| II | 5,136 | 15,55 | 33,0 | 238,1 |
| III | 5,650 | 49,8 | 11,3 | 81,5 |
| IV | 6,227 | 50,05 | 12,4 | 89,4 |
| V | 6,356 | 36,65 | 17,3 | 124,8 |
| VI | 5,393 | 51,40 | 10,5 | 75,7 |

Ce sont là des liquides très chargés de nitrates. Il est vrai que, dans ce calcul, nous admettons, suivant un usage anciennement adopté, surtout par Boussingault, que c'est

à du nitrate de potasse que nous avons affaire. En réalité, il n'en est pas ainsi, et dans ces terres, comme dans tous les cas de nitrification naturelle, c'est du nitrate de chaux presque exclusivement qui se produit. En calculant l'azote nitrique obtenu dans ces recherches, à l'état de nitrate de calcium, nous aurons :

| Numéros des terres. | Nitrate de calcium par litre d'eau. |
| --- | --- |
| I | 206,7 |
| II | 193,3 |
| III | 66,2 |
| IV | 72,6 |
| V | 101,3 |
| VI | 61,5 |

Les concentrations auxquelles les nitrières peuvent parvenir sont donc considérables.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons cherché à éviter les causes de ralentissement et de déperdition que nous signalons plus haut.

Cette série a été mise en train le 5 janvier 1906, dans le but de rechercher la limite d'enrichissement en nitrates, de déterminer l'influence de la proportion d'eau sur cette limite et de fixer en même temps la rapidité de la marche de la nitrification.

Les caisses qui contenaient les terres étaient pesées tous les jours et, par l'eau d'arrosage, on ramenait leur poids à sa valeur primitive, c'est-à-dire la terre à son humidité normale. On évitait ainsi la dessiccation, qui est aussi une cause de déperdition de nitrates, car elle met les ferments nitriques en état d'infériorité vis-à-vis des dénitrificateurs plus résistants à la dessiccation. A chacune de ces opérations, on faisait un labour et un brassage.

Nous avons employé la série des cinq terres diverses déjà précédemment décrites (p. 444). Au bout de l'expé-

rience, ces terres contenaient :

| | Humidité pour 100. | Azote ammoniacal par kilogr. | Azote nitrique par kilogr. |
|---|---|---|---|
| | | g | g |
| I. Terre de jardin.......... | 21,85 | 0,028 | 0,253 |
| II. Terre silico-calcaire..... | 15,42 | 0,021 | 0,189 |
| III. Terreau........... ... | 53,90 | 0,021 | 0,344 |
| IV. Terre argileuse......... | 16,20 | 0,112 | 0,146 |
| V. Terre calcaire.......... | 12,59 | 0,028 | 0,113 |

On y a ajouté du sulfate d'ammoniaque de 3 jours en 3 jours pour maintenir la proportion de $0^{g},200$ d'azote ammoniacal par kilogramme. Mais, à partir du 19 janvier, on a porté cette proportion à $0^{g},400$. Il y avait donc constamment un excès de sel ammoniacal, et on l'a maintenu à ce taux pendant toute la durée de l'expérience. Les terres étaient placées dans une chambre à 26°.

L'expérience a été ainsi continuée sans interruption jusqu'au 12 août, soit pendant 6 mois. De temps en temps, on procédait au dosage des nitrates. Voici les résultats qui ont été ainsi obtenus :

| | Azote nitrique par kilogramme de terre. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéros des terres : | I. | II. | III. | IV. | V. |
| | g | g | g | g | g |
| 20 février........ | 0,963 | 0,976 | 2,106 | 0,719 | 0,783 |
| 22 mars......... | 1,656 | 1,900 | 2,985 | 1,374 | 1,258 |
| 24 avril......... | 2,735 | 4,032 | 4,719 | 2,388 | 2,902 |
| 23 mai.......... | 4,879 | 4,686 | 6,741 | 4,141 | 4,045 |
| 23 juin.......... | 5,489 | 7,719 | 9,279 | 5,168 | 4,301 |
| 2 août.......... | 5,682 | 4,815 | 10,657 | 5,104 | 4.141 |

Nous voyons la marche de la nitrification se poursuivre activement, puis tout d'un coup se ralentir pour s'arrêter presque complètement dans presque toutes ces terres. La limite d'enrichissement semblait donc être atteinte. Le terreau seul continuait à s'enrichir, ce qu'il faut attribuer sans aucun doute à la forte proportion d'eau qu'il renferme. Dans celle-ci, en effet, le nitrate se trouve à l'état

de solution moins concentrée que dans les autres et la nitrification peut se poursuivre. Si nous examinons cet état de concentration, au dernier dosage, nous trouvons :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Azote nitrique par kilogramme de terre. | g 5,682 | g 4,815 | g 10,657 | g 5,104 | g 4,141 |
| Équival. à nitrate de calcium........... | 33,28 | 28,20 | 62,42 | 29,89 | 24,25 |
| Eau pour 100 de terre. | 21,85 | 15,42 | 53,90 | 16,20 | 12,59 |
| Nitrate de calcium par litre d'eau de la terre........... | 152,3 | 183,0 | 115,8 | 184,5 | 192,6 |

Ce sont donc en réalité les terres les moins humides qui contiennent les solutions les plus concentrées de nitrate de calcium, mais, dans celles-ci, la limite semble être atteinte. Dans la terre II, avec 15 pour 100 d'humidité, la nitrification est à peu près arrêtée à partir du 23 mai. Les terres IV et V n'ont pas continué à nitrifier et même une petite quantité de nitrate formé a disparu.

Ces trois terres, qui contiennent 18 à 19 pour 100 de nitrate de chaux dans l'eau qui les imprègne, ne nitrifient donc plus et sont arrivées à la limite de saturation, que nous pouvons fixer à ce chiffre. La terre de jardin n° I, avec 21,85 pour 100 d'eau, continue encore à nitrifier, quoique avec plus de lenteur. Il n'y a en effet que 15 pour 100 de nitrate de chaux dans l'eau qui l'imprègne, et elle n'a pas atteint sa limite. Quant au terreau, avec 54 pour 100 d'eau, il nitrifie encore d'une manière très sensible, puisque la proportion de nitrate que renferment les liquides qui le baignent n'atteint pas encore 12 pour 100.

On constate donc d'une façon très nette l'arrêt de la nitrification à un point déterminé de concentration du nitrate dans l'eau du sol.

Dans leurs recherches, MM. Boullanger et Massol (¹)

(¹) *Ann. de l'Institut Pasteur*, 1903, p. 514.

avaient trouvé que, à partir de 12g par litre, le nitrate de chaux arrêtait la nitrification dans les milieux liquides. Dans les expériences que nous venons de relater, nous avons obtenu un enrichissement beaucoup plus grand, puisqu'il a été de 180g à 190g par litre. Les milieux terreux se montrent donc très favorables à l'accumulation du nitrate dissous dans l'eau qui les imprègne.

Avec la concentration que nous obtenons, le lessivage peut donner des solutions chargées en nitre incomparablement plus que ne l'étaient celles que l'on obtenait avec les anciennes nitrières, et, par suite, les frais d'évaporation sont réduits au minimum.

Y a-t-il lieu dans la pratique de pousser l'enrichissement jusqu'à ses dernières limites? Nous ne le pensons pas, car, lorsqu'on en approche, les phénomènes de nitrification se ralentissent et l'on perd en temps ce qu'on gagne en concentration. Il serait logique de s'arrêter au point où le ralentissement commence à s'accentuer. Ayant suivi la nitrification pas à pas, nous avons pu voir que, s'il y a dans la première période une accélération, il y a, dans la dernière, un ralentissement attribuable à l'enrichissement des liquides en nitrates.

Ce fait ressort clairement du Tableau suivant, dans lequel nous avons calculé aux diverses périodes la transformation journalière d'azote ammoniacal en azote nitrique :

| Périodes. | Azote nitrifié par jour. I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g |
| 1re, du 5 janv. au 5 févr.... | 0,015 | 0,017 | 0,038 | 0,012 | 0,015 |
| 2e, du 20 févr. au 22 mars.. | 0,023 | 0,031 | 0,029 | 0,022 | 0,019 |
| 3e, du 22 mars au 24 avril.. | 0,032 | 0,065 | 0,052 | 0,031 | 0,050 |
| 4e, du 24 avril au 23 mai... | 0,074 | 0,022 | 0,069 | 0,061 | 0,039 |
| 5e, du 23 mai au 23 juin ... | 0,020 | 0,001 | 0,082 | 0,033 | 0,008 |
| 6e, du 23 juin au 2 août.... | 0,005 | 0,002 | 0,034 | 0,000 | 0,000 |

A chacune des terres correspond donc une période d'in-

tensité nitrifiante maxima, qui arrive d'autant plus vite que la terre est moins humide. Cette intensité maxima a correspondu pour les diverses terres aux quantités suivantes de nitrates en dissolution dans les liquides du sol :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitrate de calcium par litre d'eau... | 134$^g$ | 151$^g$ | 101$^g$ | 150$^g$ | 136$^g$ |

C'est donc entre 130$^g$ et 150$^g$ que la nitrification a commencé à se ralentir dans les terres. Pour le terreau, c'est déjà à 100$^g$ par litre que cet effet s'est fait sentir.

On a donc intérêt à exploiter les nitrières au point où elles commencent à se ralentir, afin d'avoir, en un temps donné, le maximum de produits nitrifiés.

Dans cette période d'intensité maxima, on a obtenu journellement les quantités suivantes d'azote oxydé et de nitrate de chaux produit par kilogramme de terre :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Azote oxydé par jour.. | 0$^g$,074 | 0$^g$,065 | 0$^g$,082 | 0$^g$,0605 | 0$^g$,050 |
| Nitrate de calcium produit par jour....... | 0$^g$,433 | 0$^g$,381 | 0$^g$,481 | 0$^g$,354 | 0$^g$,293 |

Ces intensités de nitrification sont donc assez variables d'une terre à l'autre, et c'est dans le terreau, et ensuite dans la terre de jardin, c'est-à-dire dans les milieux les plus riches en matériaux organiques, qu'elle est arrivée à son maximum.

Dans une autre expérience, une terre de bergerie contenant 22,54 pour 100 d'eau a été placée dans une caisse à la chambre à 24°. On y a introduit, à l'état de sulfate, 0$^g$,2 d'azote ammoniacal par kilogramme, quantité qu'on a maintenue pendant 20 jours et qu'on a ensuite portée à 0$^g$,400 jusqu'à la fin de l'expérience. Cette terre de bergerie était déjà préalablement en pleine nitrification. On

y a dosé :

| | Azote nitrique par kilogr. |
|---|---|
| Le 6 janvier 1905, au début de l'expérience.. | 1,022 |
| Le 31 janvier.... | 1,509 |
| Le 20 février.... | 2,979 |
| Le 22 mars.... | 4,959 |
| Le 24 avril.... | 6,998 |
| Le 23 juin.... | 7,704 |
| Le 2 août.... | 7,094 |

La nitrification s'est arrêtée lorsque le maximum de concentration des liquides du sol a été de 200$^g$,6 de nitrate de calcium par litre. Elle a donc dépassé quelque peu sous ce rapport les terres dont nous avons parlé précédemment; mais, à partir de ce moment, non seulement le nitre a cessé de se former, mais sa proportion a sensiblement décru. C'est un fait que nous avons observé d'une façon générale qu'au point où le maximum est atteint, le nitre ne se maintient pas intégralement, mais tend à diminuer, dès que les organismes nitrifiants cessent d'agir, soit par suite de manque d'ammoniaque, soit par suite de la concentration du nitre formé.

Dans le fonctionnement des nitrières, on doit donc grandement se préoccuper de remplir toujours les conditions qui permettent aux ferments nitrificateurs de manifester toute leur vitalité. Aussi ne faut-il pas négliger de les exploiter aussitôt qu'elles sont parvenues à leurs limites d'enrichissement.

C'est à la fois une économie des nitrates formés et une économie de temps, car on évite ainsi la période de ralentissement final. Peut-on éviter aussi la lenteur de la période de mise en train de la nitrière, où une perte de temps importante résulte de la faible activité du début? Nous avons examiné ce dernier point en nous demandant si les matériaux d'une nitrière épuisée par la lixiviation, c'est-à-dire débarrassée du nitre, mais peuplée d'organismes

nitrificateurs déjà tout développés, étaient aptes à poursuivre leur nitrification active sur les sels ammoniacaux qu'on mettrait à leur disposition.

Cette question est d'une importance considérable pour l'établissement des nitrières, car, si les matériaux primitifs peuvent être employés à plusieurs reprises ou même indéfiniment, il en résulte une économie notable, et les opérations peuvent se succéder sans interruption aussitôt après que le nitre formé a été extrait.

Nous venons de voir un exemple de terre qui, après lavage, a nitrifié les sels ammoniacaux avec autant d'énergie qu'avant le lavage et qui est ensuite parvenue aux mêmes limites extrêmes d'enrichissement en salpêtre. Nous avons confirmé cette expérience par la suivante, dont les résultats sont plus clairement concluants.

Les terres dont il vient d'être question, parvenues à un très grand degré d'enrichissement, ont été lessivées méthodiquement pour l'extraction du nitre.

Ces terres épuisées ont été mises à se ressuyer et ont été amenées à l'état d'humidité qu'elles avaient précédemment. Celles qui manquaient de carbonate de chaux ont été mélangées de calcaire.

On les a remises en nitrification, en les additionnant méthodiquement de sulfate d'ammoniaque; on y a dosé l'azote nitrique formé. Voici les résultats obtenus [1] :

| | Azote nitrique par kilogr. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | II. | III. | IV. | V. |
| 13 octobre 1906 (mise en train) | g 0,200 | g 0,051 | g 0,097 | g 0,041 |
| 6 novembre | 1,605 | 2,401 | 1,708 | 1,329 |
| 3 décembre | 3,159 | 3,146 | 2,940 | 2,722 |

Pendant cette période de 51 jours, l'azote nitrifié par

[1] On n'a conservé que les terres II, III, IV et V des cinq terres types qui nous ont souvent servi dans les expériences précédentes.

24 heures et par kilogramme a donc été :

| | Azote nitrique formé par 24 heures et par kilogr. |
|---|---|
| | g |
| II | 0,0578 |
| III | 0,0607 |
| IV | 0,0557 |
| V | 0,0526 |

Ces chiffres sont comparables à ceux que les terres donnaient primitivement pendant leur période de nitrification la plus intensive. On peut donc se servir des matériaux d'une nitrière dont le salpêtre a été enlevé par le lavage pour en faire une nouvelle nitrière, par une simple addition de sels ammoniacaux. On évite ainsi la longue période de mise en train qui peut durer un mois et plus. En outre, en opérant ainsi, on n'est pas astreint à éliminer par le lessivage les dernières traces de nitrates, qui ne sont pas perdues, puisqu'elles servent à l'enrichissement de la nouvelle nitrière.

### SUBSTITUTION DE LA TOURBE A LA TERRE ET AU TERREAU.

Après avoir constaté le rôle utile des matériaux organiques dans la nitrification intensive, nous avons pensé que la tourbe, qui en est constituée presque exclusivement, pourrait faire un bon support de nitrification.

Au lieu d'opérer sur diverses terres et sur le terreau de jardinier, comme nous l'avons fait dans les précédentes recherches, nous nous sommes adressés à la tourbe, dont nous avions depuis reconnu l'aptitude particulière à servir de milieu nitrifiant. Nous avons employé :

1° Une tourbe compacte de l'Yonne, contenant 57,93 pour 100 d'eau;

2° Une tourbe mousseuse de l'Yonne, contenant 68,26 pour 100 d'eau;

3° Une tourbe litière de Hollande, contenant 59,60 pour 100 d'eau.

Ces tourbes avaient reçu par kilogramme 100$^g$ de craie de Meudon, 5$^g$ de phosphate de chaux et 1$^g$ de sulfate de potasse, et en outre, pour les ensemencer, 50$^g$ de terre de jardin. On les a additionnées de sulfate d'ammoniaque, que l'on remplaçait au fur et à mesure de la nitrification.

Le 9 avril 1906, elles ont été mises en observation. On y a dosé :

| | Azote nitrique par kilogr. de tourbe | | |
|---|---|---|---|
| | compacte. | mousseuse. | litière. |
| Le 28 avril | 2$^g$,122 | 2$^g$,542 | 3$^g$,004 |
| Le 23 mai | 3,749 | 3,839 | 4,206 |
| Le 2 août | 10,721 | 8,442 | 9,983 |

Ces tourbes se sont donc enrichies considérablement en nitrates et la rapidité de la nitrification a été notablement supérieure à celle des terres que nous avions précédemment employées, même à celle du terreau. Si nous envisageons en effet la période écoulée entre le 23 mai et le 2 août, nous constatons qu'il y a eu pendant toute la durée de cet intervalle une nitrification journalière correspondant à :

| | Par kilogramme de tourbe | | |
|---|---|---|---|
| | compacte. | mousseuse. | litière. |
| Azote nitrifié par jour | 0$^g$,099 | 0$^g$,065 | 0$^g$,081 |
| Soit nitrate de chaux fourni par jour | 0,580 | 0,381 | 0,475 |

En continuant à y introduire des sels ammoniacaux, eur enrichissement est arrivé aux chiffres suivants :

| | Tourbe | | |
|---|---|---|---|
| | compacte. | mousseuse. | litière. |
| Azote nitrique par kilogr. | 11$^g$,460 | 11$^g$,813 | 10$^g$,914 |
| Équivalent à nitrate de chaux | 67,1 | 69,11 | 63,86 |

et ce n'était pas encore là la limite de l'enrichissement.

On voit donc que la tourbe peut constituer des nitrières plus actives que celles fournies par de la terre et même du terreau. Comme elle constitue une matière première de nulle valeur marchande, elle pourra être substituée avec grand avantage aux matériaux qui étaient habituellement utilisés pour la constitution des nitrières.

C'est à la tourbe que nous nous sommes adressés de préférence pour en faire le support de la nitrification intensive, et c'est elle qui doit former la base des nitrières à hauts rendements.

### NITRIFICATION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Dans tous les essais précédemment décrits, nous avons envisagé exclusivement la production des nitrates en partant de l'ammoniaque et de ses combinaisons salines. Autrefois, dans les nitrières naturelles et artificielles, les matériaux nitrifiables étaient constitués par des substances organiques, déchets de la vie animale ou végétale. M. Schlœsing avait déjà remarqué que les sels ammoniacaux nitrifiaient énergiquement ([1]). Des recherches de M. Oméliansky ([2]) ont établi que l'azote organique, pour passer à l'état d'azote nitrique, devait être, au préalable, transformé en ammoniaque. C'est pour cette raison que nous nous sommes adressés aux sels ammoniacaux pour obtenir des nitrifications intensives. Mais il y avait lieu de voir s'il était indispensable, pour les actions rapides que nous avions en vue, de recourir à l'ammoniaque toute formée, ou si l'on pouvait, pour le même but, employer des matériaux organiques qui, produisant rapidement de l'ammoniaque au sein de la terre, fourniraient ainsi une forme de l'azote facilement nitrifiable.

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 423.

([2]) *Archives des Sciences biologiques de Saint-Pétersbourg*, t. VII, n° 3 (juillet 1899).

Les ferments qui transforment ces matières organiques azotées en ammoniaque sont nombreux dans les sols. On peut même dire que toutes les fermentations qui concourent à la destruction de la matière carbonée y aboutissent presque toujours.

MM. Müntz et Coudon (1) ont étudié la fermentation ammoniacale et en ont montré la généralité dans les phénomènes naturels. Celles de ces matières azotées qui sont les plus facilement transformables en ammoniaque sont également les plus aptes à fournir des nitrates. MM. Müntz et Girard (2) ont montré qu'il y a de grandes différences de rapidité dans la transformation en nitrates entre les divers engrais lorsqu'ils sont incorporés à la terre et qu'en général, le pouvoir fertilisant des engrais organiques azotés avait un rapport étroit avec l'intensité de leur nitrification. Ils ont vu ainsi que certains de ces engrais nitrifiaient presque aussi rapidement que les sels ammoniacaux eux-mêmes et produisaient par suite une action analogue sur l'augmentation des récoltes. Ces constatations nous ont fait penser que ces matériaux azotés seraient susceptibles, au même titre que les sels ammoniacaux, de se prêter à la nitrification intensive et de fournir en un court temps des matériaux salpêtrés assez riches pour une exploitation avantageuse.

A ce point de vue, nous avons particulièrement examiné le sang desséché et les urines humaines et animales, dont on peut constater l'effet actif sur la végétation. Nous avons donc établi des nitrières terreuses, dans lesquelles nous avons employé ces matières, en remplacement du sulfate d'ammoniaque.

Si, en effet, à un moment donné, les nitrates commer-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 395 et *Annales agronomiques*, t. XIX, p. 209.

(2) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1458 et *Annales agronomiques*, t. XVII, p. 289.

ciaux peuvent manquer, il se peut aussi que les sels ammoniacaux, dont la production est, à l'heure qu'il est, limitée, ne se trouveraient pas sur le marché en suffisance pour la fabrication de grandes masses de salpêtre. Les matériaux organiques dont nous venons de parler pourraient alors remplacer les sels ammoniacaux et fournir ainsi un appoint important. En effet, les déchets laissés par le corps des animaux, ainsi que par les matières excrémentielles fournies par la vie animale, correspondent à des quantités d'azote énormes.

Pour étudier cette question, nous avons incorporé à des nitrières de ces produits azotés, en les remplaçant à mesure de leur transformation en nitre, afin d'arriver à un enrichissement suffisant.

Une première expérience a été faite sur une terre silico-calcaire, prélevée au mois de décembre, sous la neige, et où les ferments étaient par conséquent engourdis.

Cette terre contenait 12,34 pour 100 d'humidité. Elle a été additionnée de quantités variables de sang desséché.

| | | | Sang desséché. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Le n° 1 | a reçu | par kilogr. | 4$^{g}$,448 | correspondant à | 0$^{g}$,5 | d'azote |
| » 2 | | » | 8,897 | » | 1 | » |
| » 3 | | » | 17,794 | » | 2 | » |
| » 4 | | » | 44,484 | » | 5 | » |

Les lots mis en train le 13 décembre 1905 ont été examinés le 22 décembre.

Les quantités d'azote nitrifié étaient les suivantes :

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| 0$^{g}$,033 | 0$^{g}$,050 | 0$^{g}$,087 | —0$^{g}$,019 (dénitrification) |

La proportion d'azote nitrifié était donc très minime et ne répondait pas au but poursuivi. Dans le n° 4 même,

il s'est produit une destruction du nitrate préexistant dans la terre. Cet insuccès s'expliquait par l'apparition des moisissures qui avaient envahi les terres.

L'expérience a donc été arrêtée; elle a montré qu'il ne suffisait pas d'additionner du sang desséché à de la terre, pour la transformer en nitrière active; que des précautions spéciales étaient nécessaires pour empêcher l'envahissement par des organismes antagonistes des ferments nitrificateurs, et dont le développement est favorisé par la présence de la matière organique altérable que nous avons introduite dans la terre.

Nous nous sommes alors adressés à du terreau déjà en pleine nitrification, peuplé d'organismes vivaces susceptibles de prendre le dessus, et contenant $53^g,90$ pour 100 d'eau. On y a incorporé $17^g,794$ de sang desséché, soit $2^g$ d'azote organique par kilogramme de terre.

L'expérience a été instituée le 28 décembre 1905, dans une salle chauffée à 24°. Le 3 janvier suivant, c'est-à-dire 6 jours après, le milieu contenait de notables quantités d'ammoniaque. L'azote nitrique formé était de $0^g,302$.

A partir de ce moment, on a rajouté du sang desséché à mesure de sa nitrification, de façon à maintenir environ $2^g$ d'azote organique par kilogramme de terre.

Voici la marche de l'enrichissement en nitrates :

| | Azote nitrique par kilog. |
|---|---|
| | g |
| 13 janvier | 0,847 |
| 25 janvier | 1,666 |
| 6 février | 2,022 |
| 14 février | 2,320 |
| 22 mars | 3,582 |
| 24 avril | 4,205 |
| 23 mai | 4,398 |
| 13 juin | 4,815 |

A ce moment, on a arrêté l'expérience, quoique l'enri-

chissement ne fût pas arrivé à sa dernière limite. On avait ainsi obtenu une accumulation comparable à celle que donnait le sulfate d'ammoniaque lui-même. En effet, 4g,815 d'azote nitrifié correspondent à une quantité de nitrate de potasse de 34g,7 par kilogramme de terreau.

Une terre de bergerie, déjà en nitrification, alimentée de la même manière en sang desséché, s'est également enrichie graduellement pour aboutir à 2g,921 d'azote nitrique par kilogramme.

Une autre expérience a été faite sur du terreau contenant 43,9 d'humidité, graduellement additionné de sang desséché.

Elle a été commencée le 24 janvier. On a trouvé :

| | Azote nitrifié par kilog. |
|---|---|
| | g |
| Le 6 février | 0,783 |
| Le 20 février | 1,220 |
| Le 13 mars | 2,478 |
| Le 24 avril | 3,184 |
| Le 23 mai | 3,659 |
| Le 23 juin | 4,430 |

Nous avons donc la possibilité d'établir des nitrières intensives en substituant le sang desséché au sulfate d'ammoniaque.

Il convient pourtant d'ajouter que, dans les mêmes conditions, le sulfate d'ammoniaque a nitrifié plus activement et a ainsi gardé une assez grande supériorité. A la rigueur, on peut donc employer une matière azotée très altérable, comme le sang, mais en se gardant de l'envahissement par des moisissures, et en se contentant d'une activité moindre et d'un enrichissement moins accentué.

Nous avons essayé également l'urine humaine et l'urine de cheval, préalablement putréfiées, c'est-à-dire contenant une bonne partie de leur azote à l'état ammoniacal,

On les a incorporées à une terre de bergerie en bonne marche de nitrification, en en ajoutant graduellement à mesure de l'oxydation de l'azote qu'elles renfermaient. Ces expériences, commencées le 6 janvier 1906, ont été arrêtées le 23 juin. A ce moment, le milieu contenait, par kilogramme :

| | Avec urine humaine. | Avec urine de cheval. |
|---|---|---|
| Azote nitrifié par kilogramme..... | 3g,049 | 3g,916 |

Ici encore, nous constatons un enrichissement bien supérieur à celui des anciennes nitrières, et permettant de compter sur l'emploi de ces produits pour l'obtention des nitrates. Cependant, là aussi, les quantités nitrifiées sont toujours notablement inférieures à celles que donne le sulfate d'ammoniaque, et c'est à ce dernier produit qu'il convient de donner la préférence; ce n'est que dans le cas où il viendrait à manquer, ou encore pour des raisons d'économie, qu'on pourrait employer les matériaux azotés que nous venons d'examiner.

D'autres engrais azotés : corne torréfiée, viande desséchée, déchets de laine, etc., nous ont donné des résultats moins avantageux, que nous ne relatons pas ici.

En résumé, si le sulfate d'ammoniaque est le plus favorable des matériaux azotés à la production intensive des nitrates, on peut cependant s'adresser directement aux résidus de la vie animale pour la création de nitrières à action rapide.

Mais est-ce à dire qu'il faille renoncer à employer pour la production intensive du nitre les nombreux composés azotés que nous voyons réfractaires à la nitrification? Non, car leur transformation en ammoniaque est possible et ils peuvent ainsi devenir indirectement aptes à l'enrichissement des nitrières.

On n'est donc pas limité au sulfate d'ammoniaque actuellement en circulation, puisqu'on a la possibilité

d'obtenir ce produit en partant des composés azotés les plus divers qu'on peut se procurer en abondance.

Nous devons examiner la question de l'approvisionnement en sels ammoniacaux en vue de l'obtention du nitre. A l'heure actuelle, ils n'existent qu'en quantité réduite.

En outre, l'industrie a augmenté sa consommation d'une façon considérable par suite de l'extension des procédés Schlœsing et Solvay pour la fabrication de la soude. Le surplus est utilisé par l'agriculture et ne suffit pas à ses besoins.

En vue de l'obtention du nitre, il y a lieu de chercher dans quelle mesure les sources auxquelles nous demandons aujourd'hui l'ammoniaque sont susceptibles d'être multipliées.

Les matières premières qu'on peut employer sont des déchets animaux ou végétaux divers : os, déchets de laine, de peaux, de cuir, cornes, vinasses de betteraves, dont on peut extraire l'ammoniaque par la distillation sèche. Le traitement des vidanges constitue une industrie plus importante, mais qui tendra de moins en moins à jouer un rôle par suite de la généralisation du système du tout à l'égout dans les grandes villes.

La source de beaucoup prédominante, c'est la distillation de la houille. On s'est borné longtemps à recueillir l'eau ammoniacale qui se forme pendant la distillation pour la fabrication du gaz d'éclairage. Aujourd'hui, il y a une tendance à étendre cette récupération. On s'est appliqué à recueillir l'ammoniaque contenue dans les gaz qui se produisent dans la fabrication du coke industriel, et qui était autrefois perdue. On commence aussi à traiter dans le même but les gaz des hauts fourneaux.

Dans ces industries, le rendement est à peu près de $10^{kg}$ de sulfate d'ammoniaque par tonne de houille mise en œuvre. Or, les houilles grasses renferment de 1 à 1,5 pour 100 d'azote; c'est donc au moins les $\frac{4}{5}$ de cet élément

qui sont encore perdus. D'après des analyses de M. Foster (¹), de M. Schilling (²), 50 à 80 pour 100 de l'azote de la houille se retrouvent dans le coke à un état qui n'a pas encore été déterminé. C'est là la cause principale des faibles rendements en ammoniaque de la distillation sèche.

Lorsqu'on brûle la houille au gazogène, dans un mélange d'air et de vapeur, en proportions telles qu'on ait 2 tonnes de vapeur d'eau par tonne de houille gazéifiée, la température de combustion est abaissée vers 500° et la présence de la vapeur d'eau favorise la transformation de l'azote en ammoniaque. C'est là le principe de la méthode de M. Mond (³), qui est arrivé à retirer de la houille 50 pour 100 de l'azote qu'elle contient.

L'ammoniaque pourrait donc être le sous-produit de toutes les industries où l'on fait une consommation importante de houille et être ainsi produite en grandes quantités.

Une source illimitée d'azote, c'est l'atmosphère.

On est parvenu récemment à fixer cet azote libre sur les carbures alcalino-terreux, pour produire la cyanamide de calcium. Il y a là le moyen de créer des quantités illimitées d'azote combiné, susceptible d'être transformé en sels ammoniacaux et ultérieurement en nitrate.

Mais, pour en revenir à l'azote tout combiné que nous avons à notre disposition, outre les produits que nous avons signalés plus haut, nous en trouvons en quantités presque illimitées dans la tourbe, qui forme des gisements de grande étendue et qui, à l'état sec, renferme jusqu'à 2 et même 3 pour 100 d'azote combiné à la matière carbonée. L'idée de l'utiliser pour l'industrie chimique est déjà ancienne, mais elle ne s'est guère répandue en France.

---

(¹) *Chemic. Soc.*, 1883.
(²) *Industrie des Steinkohlentheers und des Ammoniaks*, 1888.
(³) *Soc. Chem. ind.*, 1889, p. 505.

Mais d'autres pays, l'Allemagne notamment, ont fait des efforts dans ce sens et des établissements industriels mettent en œuvre la tourbe pour en retirer du coke, des goudrons, de l'acide pyroligneux, de l'alcool méthylique, etc., et, en outre, un gaz combustible plus ou moins éclairant.

Mais, comme dans la distillation de la houille, les rendements en ammoniaque obtenus par la distillation sèche sont très faibles. Industriellement, ils ne dépassent pas $10^{kg}$ de sulfate d'ammoniaque par tonne de tourbe ([1]). C'est donc à peine $\frac{1}{10}$ de l'azote existant qui est récupéré.

De notre côté, en distillant des tourbes compactes de la Somme, nous avons obtenu les résultats suivants :

| | I. Pour 100. | II. Pour 100. |
|---|---|---|
| Azote existant dans la tourbe............. | 2,03 | 2,03 |
| Azote retrouvé dans les eaux ammoniacales. | 0,392 | 0,378 |

On comprend qu'avec ces faibles rendements, on n'ait jusqu'à présent regardé que comme secondaire l'extraction, à l'état de sels ammoniacaux, de l'azote de la tourbe. Dans la distillation sèche, telle qu'on la pratique, le coke qui constitue environ $\frac{1}{3}$ de la tourbe mise en œuvre retient en combinaison de grandes quantités d'azote.

Nous avons, en effet, trouvé en moyenne dans les cokes obtenus de tourbes de la Somme 1,28 pour 100 d'azote. C'est là une des causes du faible rendement en ammoniaque.

Dans des essais déjà anciens, on avait essayé d'extraire l'azote de la tourbe à l'état d'ammoniaque, en faisant intervenir la vapeur d'eau à température modérée (de Molon, Lencauchez, etc.). On a aussi préconisé la combustion de la tourbe en présence d'un mélange d'air et de vapeur d'eau (Woltereck).

---

(1) HAUSDING, *Handbuch der Torfwertung und Torfgewinnung.*

De notre côté, nous avons opéré la combustion totale de la tourbe par la vapeur d'eau surchauffée. Les résultats ont alors été tout autres que ceux que nous avait donnés la distillation sèche, et la presque totalité de l'azote de la tourbe a été retrouvée à l'état d'ammoniaque, comme le montrent les chiffres suivants :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Azote existant dans la tourbe............ | 2,03 | 2,03 |
| Azote retrouvé dans les eaux ammoniacales. | 1,740 | 1,612 |

Pour que ces rendements soient obtenus, le charbon de coke doit avoir été entièrement oxydé par la vapeur d'eau; on produit ainsi le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène qu'on nomme dans l'industrie le *gaz à l'eau*, et qui vient s'ajouter aux gaz hydrocarbonés fournis au début du chauffage.

Cette opération a donc pour effet de donner la plus grande partie de l'ammoniaque correspondant à l'azote de la tourbe. Elle fournit, en outre, les goudrons et les autres produits pyrogénés de la distillation. Le coke est transformé en gaz combustible. Elle exige une plus grande quantité de chaleur, mais celle-ci peut être fournie par la tourbe elle-même et par les gaz produits. Quoi qu'il en soit, nous avons là la possibilité d'extraire de la tourbe, sous forme d'ammoniaque utilisable, l'azote inerte qu'elle renfermait.

Les tourbières ne se rencontrent que dans les pays à climat humide, à étés tempérés, conditions indispensables à la croissance des végétaux dont elles tirent leur origine. Aussi ne trouve-t-on la tourbe en quantités notables que dans les pays du Nord, comme la Suède et la Norvège, la Russie, l'Allemagne du Nord, la Hollande, l'Irlande, le nord de la France, ou bien à des altitudes plus élevées dans les montagnes des régions à climat plus chaud.

La tourbe est formée par la décomposition des végé-

taux au sein de l'eau. Ces plantes forment un feutrage épais qui retient l'eau ; elles se décomposent par leur base, tandis qu'elles continuent à croître par le sommet à la faveur de l'humidité. La tourbière s'accroît ainsi peu à peu en épaisseur et atteint un niveau supérieur à celui des terrains environnants.

On distingue, suivant leur situation, les tourbières de montagne, les tourbières de plaine et les tourbières de vallées. Ce sont les tourbières de plaine qui occupent les plus grandes surfaces. Elles couvrent d'immenses territoires en Allemagne, en Hollande, en Irlande.

En France, on en trouve d'importantes en Bretagne, dans l'Oise, la Somme, etc., mais ce sont les tourbières de vallées qui dominent. Elles se forment sur les bords des cours d'eau, à faibles pentes, prenant leur source dans des terrains perméables. Presque tous les cours d'eau de la partie septentrionale de la France réalisent ces conditions et possèdent des tourbières très nombreuses, mais généralement peu étendues. Des tourbières de montagne sont disséminées dans le Jura, les Vosges, les Pyrénées, les Alpes, le Morvan.

La transformation des plantes en tourbe étant progressive, on trouve à la surface une couche de tourbe mousseuse, à structure encore filamenteuse. Plus bas, elle change de structure pour devenir compacte. En même temps, elle subit des modifications dans sa composition chimique : elle s'appauvrit en hydrogène et en oxygène, tandis qu'elle s'enrichit en carbone et en azote.

La puissance des tourbières est très variable. On peut admettre qu'elle est en moyenne de $2^m$, mais elle peut atteindre $6^m$ et même $12^m$. Quant à leur étendue, elle est considérable. En France, elle se chiffre par des centaines de mille hectares. Dans le nord de l'Europe, elles occupent par endroits plus du $\frac{1}{10}$ de la superficie totale, c'est-à-dire des millions d'hectares.

Les tourbières constituent des surfaces improductives, le plus souvent inexploitées et qu'on ne peut amener à l'état de terres de culture que par des travaux difficiles et coûteux. On peut dire qu'à l'heure qu'il est, on n'en tire qu'un faible parti et qu'elles sont une cause de pauvreté pour les régions qu'elles occupent. On voit, par ce qui précède, qu'elles constituent des réserves importantes de matières azotées. $1^{m^3}$ de tourbe donne, par la dessiccation, $350^{kg}$ de matière sèche, qui renferment 2 pour 100 d'azote.

En considérant une épaisseur de $1^m$, on calcule que $1^{ha}$ de tourbière peut renfermer $70000^{kg}$ d'azote immobilisé à un état inerte. Si l'on considère l'étendue des tourbières existant en France seulement, c'est par millions de tonnes que se chiffre la quantité d'azote qu'on pourrait en retirer.

### ÉTABLISSEMENT D'UNE NITRIÈRE TERREUSE.

Nous avons étudié l'influence sur la nitrification de la nature du support, de son état d'humidité, d'émiettement, de la température, de l'ensemencement, de la concentration des solutions ammoniacales ou nitriques qui l'imprègnent. Ces notions vont nous permettre de préciser les conditions les plus favorables à la bonne marche des nitrières terreuses.

En principe, ces nitrières n'offriront pas de différences essentielles avec celles que l'on établissait sous la Révolution et le premier Empire. On plaçait (1) sous des abris des meules de terres mélangées de résidus organiques, que l'on abandonnait à la nitrification spontanée, en les

---

(1) *Instruction sur l'établissement des nitrières*, Paris, Imprimerie royale, 1777, publiée par les Régisseurs généraux des Poudres et Salpêtres, reproduite par Boussingault (*Agronomie, Chimie agricole, Physiologie*, t. II, p. 28).

maintenant à un certain état d'humidité par des arrosages. Ces terres étaient choisies parmi celles qui renfermaient déjà des matières azotées (terreaux, terres d'étables, de caves, de tanneries, de teintureries, terres de vieilles masures ou de démolition, etc.).

Les matériaux nitrifiables qu'on y incorporait étaient des fumiers très décomposés, des excréments humains, des boues de rues, des débris végétaux, des balayures, etc. La terre, brassée avec ces matériaux, était disposée en meules aérées par des drainages en clayonnages ou des fagots placés bout à bout. On l'arrosait de liquides putrescibles : urines humaines et animales, purin, eaux de vaisselle, lessives des blanchisseuses, etc. Au bout de 2 ans environ, la nitrière était exploitée et fournissait en moyenne $5^g$ de salpêtre brut par kilogramme de terre.

Les rendements étaient donc très faibles, ce qui tient surtout à la nature des matières premières employées. Parmi celles-ci, les unes étaient très réfractaires à l'action des micro-organismes et ne fournissaient pas aux ferments de la nitrification l'ammoniaque en quantité suffisante pour leur permettre de donner toute la mesure de leur activité; tels étaient, par exemple, les résidus végétaux, qui, se transformant en terreau, subissaient la fermentation humique et échappaient ainsi à l'action des microbes produisant l'ammoniaque. D'autres, comme les eaux résiduaires des blanchisseuses, étaient nuisibles aux ferments nitriques et paralysaient momentanément leur action. D'autres, enfin, comme le sang et les résidus des abattoirs, fournissaient facilement l'ammoniaque, mais n'étaient pas apportés avec la méthode désirable. En excès, au début, ils rendaient le milieu réducteur et favorisaient le développement des moisissures et des bactéries, antagonistes de la nitrification. Cette dernière s'établissait ensuite, jusqu'à épuisement de l'ammoniaque formée, et s'arrêtait alors en laissant le champ libre aux organismes dénitrifi-

cateurs, qui venaient détruire en partie le nitre formé. La marche de la nitrification était donc discontinue et passait un certain nombre de fois par ces diverses phases, depuis l'établissement de la nitrière jusqu'à son exploitation.

Les recherches qui précèdent montrent que, pour que la nitrification atteigne l'activité la plus grande, il est nécessaire qu'elle soit continue, que l'on fournisse sans cesse aux ferments nitriques l'aliment à la dose la plus favorable et qu'on maintienne en permanence les conditions les meilleures pour leur travail. Il y a, en effet, dans les nitrières, comme dans la terre, et en général dans tous les milieux où travaillent une complexité d'organismes, qui vivent de matériaux communs, un antagonisme constant, qui aboutit à une sorte d'équilibre entre leurs actions. Si l'un d'eux jouit de conditions plus particulièrement favorables à son action, et en particulier d'un aliment abondant, cet équilibre est rompu; il prend aux dépens de ses concurrents un développement et une activité tels que ces derniers n'apparaissent plus que comme des éléments parasites. Si les circonstances favorables disparaissent, les organismes qui avaient été momentanément écartés reprennent leur place, et même certains d'entre eux peuvent venir jouer un rôle prépondérant, car les éléments élaborés par leurs précédents concurrents sont pour eux souvent un aliment, et par suite une circonstance favorable à leur développement.

Dans l'établissement des nitrières, nous n'avons jamais eu recours aux cultures pures, trouvant dans les milieux complexes naturels, une intensité d'oxydation extrêmement grande, supérieure de beaucoup à celle qu'on aurait pu obtenir avec les organismes cultivés à l'état de pureté. Il eût, du reste, dans la pratique, été impossible de réaliser cette dernière condition, et nous avions surtout pour but l'obtention des nitrates par des procédés industriels.

Au début de l'installation d'une nitrière, nous nous trouvions donc en présence de la multiplicité des organismes qui peuplent les sols et agissent chacun pour son compte, remplissant des fonctions différentes. Ces fonctions, vis-à-vis des matériaux azotés qui se trouvent dans la nitrière, peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Le processus d'oxydation qui aboutit au nitrate;

2° Le processus de réduction qui tend à réduire le nitrate;

3° Le processus d'assimilation, qui immobilise l'azote nitrique ou ammoniacal par la formation de nouvelles cellules des divers organismes en présence. Ces actions antagonistes s'exercent en permanence, et la production du nitrate n'est que la résultante de ces effets opposés. Mais, lorsque les conditions de la nitrification se trouvent bien remplies, l'activité des organismes nitrifiants est à tel point prédominante, qu'elle annihile presque entièrement celle des autres organismes, dont le rôle devient en quelque sorte nul. Aussi, pratiquement, peut-on admettre que, lorsqu'une nitrière est placée dans les conditions les plus favorables, la nitrification est le seul phénomène qui s'y produise. Il en est autrement, lorsque ces conditions ne sont point remplies, lorsque l'aération est insuffisante, lorsque l'humidité du milieu est ou trop forte ou trop faible, lorsque les concentrations des sels ammoniacaux donnés, ou celles du nitre formé sont trop grandes, lorsque la température est trop basse ou trop élevée, lorsque la matière nitrifiable, l'ammoniaque, vient à manquer, lorsque le calcaire vient à faire défaut, etc. Les ferments nitrificateurs se trouvent paralysés et les organismes antagonistes peuvent prendre le dessus. On voit alors la nitrification arrêtée et, de plus, le nitre formé disparaître en partie, soit par un dégagement d'azote libre ou d'oxyde d'azote, soit par un retour à l'état ammoniacal, soit encore par la formation de substances organiques ou plutôt organisées, les

êtres inférieurs qui se multiplient, surtout les moisissures, l'utilisant pour la constitution de leurs propres tissus.

De là la nécessité, pour obtenir la rapidité la plus grande et aussi le maximum de rendement en nitre, de veiller à ce que, à aucun moment, il n'y ait un arrêt ou même un ralentissement dans la marche normale de l'accumulation du nitre. De là aussi l'obligation, pour éviter toute perte de nitre par rétrogradation, de procéder sans retard à la lévigation des matériaux nitrés, quand ceux-ci ne s'enrichissent plus avec la même activité. Faute d'opérer ainsi, on s'expose à des déperditions notables de l'azote avec lequel on alimente la nitrière.

Choix des matériaux constituant le corps de la nitrière. — Ce sont les milieux les plus riches en humus qui conviennent le mieux. Il faut choisir de préférence le terreau, qui est déjà une véritable nitrière et qui contient des organismes actifs. Mais le terreau n'est pas une substance naturelle qu'on ait à sa disposition en quantité illimitée ; il a besoin d'être fabriqué et sa préparation demande plusieurs mois ; aussi atteint-il un prix assez élevé.

D'après nos études, les nitrières de tourbe donnent des rendements aussi bons et même meilleurs que celles de terreau, et il est facile de se procurer ce produit, dont il existe d'immenses gisements, le plus souvent inexploités. C'est donc l'emploi de cette dernière que nous conseillerons. On peut choisir indistinctement la tourbe mousseuse de surface, ou la tourbe compacte de fond, à condition que cette dernière ne soit pas trop riche en éléments terreux, pour ne constituer simplement qu'une terre très humifère.

Installations. — La tourbe, telle qu'elle est extraite, est en général gorgée d'eau et assez friable ; elle peut être divisée facilement et amenée à un état d'émiettement semblable à celui du terreau. Elle ne contient généralement pas de chaux carbonatée ; il est nécessaire d'en

incorporer à raison de 10 pour 100 environ. Le carbonate de chaux employé dans ce but devra être aussi riche que possible, c'est-à-dire ne contenir que très peu d'argile ou de silicates divers, qui apporteraient dans la nitrière un élément inutile. Les calcaires pauvres sont d'ailleurs souvent moins friables et plus résistants aux actions solubilisantes, soit des organismes, soit des solutions de la nitrière. Les roches crayeuses friables, comme celles qui forment le sous-sol de la Champagne, et en général de l'étage géologique du crétacé, conviennent à cet effet. Il est bon qu'elles soient amenées à un état de finesse aussi grand que possible. Il sera bon d'incorporer en même temps que la craie du phosphate de chaux naturel, environ 1 pour 100, dont l'effet sera très utile sur le développement des organismes.

Le mélange de tourbe et de calcaire rendu homogène devra être amené à un état d'humidité que l'on appréciera le mieux à la main. Il devra donner l'impression d'un terreau bien ressuyé, ne mouillant que très faiblement les objets, mais cependant assez humide pour qu'une poignée serrée entre les mains ne s'effrite pas d'elle-même, une fois lâchée. Ce résultat atteint, la tourbe contiendra environ 55 à 60 pour 100 de son poids d'humidité. Pendant le fonctionnement de la nitrière, cette humidité devra être maintenue à peu près constante par des arrosages répartis dans toute la masse par des brassages; ces derniers serviront en même temps à assurer l'aération, le foisonnement de la masse et la multiplication des organismes nitrificateurs. La tourbe contient naturellement ces ferments et, pour leur donner sur les autres microorganismes la prépondérance qui caractérise une nitrière en activité, il suffit de leur fournir un sel ammoniacal et de les placer dans les meilleures conditions de température, d'aération et d'humidité. Mais cette mise en train est assez longue, ces organismes n'ayant pas au début

toute leur activité. On peut gagner du temps en apportant des ferments nitrificateurs vivaces, en ensemençant abondamment avec du terreau ou avec les matériaux d'une autre nitrière en pleine activité, constituant en quelque sorte un levain; on fera ainsi une opération analogue à celle que l'on pratique, lorsque, en vinification, on prépare un pied de cuve pour avoir dès le début une fermentation très active. L'analogie est même plus complète encore. Pendant la mise en train de la nitrière, il y a en effet de l'azote ammoniacal qui disparaît sans se retrouver à l'état nitrique. Il faut attribuer au peu de vigueur des ferments nitrificateurs ces pertes qu'on constate chaque fois que l'activité nitrifiante se ralentit. On diminue beaucoup celles qui se produisent au début, en ensemençant avec des organismes vigoureux, ce qui peut se comparer à l'effet de l'emploi d'un pied de cuve dans la fermentation des jus sucrés dont on augmente ainsi sensiblement le rendement en alcool.

Il sera donc bon d'ajouter à la tourbe environ 1 pour 100 de terreau ou de terre en voie de bonne nitrification.

Le mélange ainsi ensemencé devra être placé dans un local pouvant être chauffé, sur une aire cimentée ou carrelée, qui ne fournisse pas aux moisissures, par sa porosité ou sa rugosité, un support favorable. On en fera une meule qui aura une forme analogue à celles qui servent à la culture des champignons. On lui donnera au maximum $1^{m}$ d'épaisseur. Quant à la température de la nitrière, elle devra osciller autour d'une moyenne que nous avons déterminée et qui est située entre 25° et 28°. En pratique, c'est à cette température relativement basse qu'il faudra se tenir, quoique nous sachions que l'optimum pour les cultures pures de ferments nitrificateurs est voisin de 36°; mais cette dernière température est aussi très favorable aux ferments antagonistes, en faveur desquels l'équilibre peut se trouver ainsi rompu, et cela se produit

d'autant plus facilement que le milieu est plus riche en matériaux organiques. Nous avons en effet constaté que, plus une nitrière en est chargée, moins il faut s'approcher de la température de 36° qu'on ne doit atteindre que quand on opère dans des milieux minéraux. Pour se trouver dans les conditions les plus favorables, il faut, d'un côté l'abondance de la matière organique, qui favorise le développement des organismes nitrifiants, et de l'autre l'abaissement relatif de la température qui empêche la prédominance des organismes antagonistes, en faveur desquels l'équilibre pourrait ainsi se trouver rompu.

Alimentation en entretien. — Voici donc la nitrière prête à recevoir la matière première, l'azote ammoniacal. C'est sous forme de sulfate que nous l'employons, car c'est le produit commercial le plus abondant et le plus avantageux. Nos essais ont montré que la nitrification pouvait se poursuivre dans des solutions qui contenaient jusqu'à $60^g$ et $80^g$ de sulfate d'ammoniaque par litre, mais que l'on avait avantage à ne pas dépasser la concentration de $8^g$ à $10^g$. Pour le cas particulier de la nitrière de tourbe contenant 60 pour 100 d'eau, nous nous placerons dans de bonnes conditions en y introduisant $3^g$ de sulfate d'ammoniaque par kilogramme, ce qui donne des solutions à $5^g$ par litre. Par mètre cube de tourbe nitrière qui pèse $500^{kg}$ à $600^{kg}$, c'est donc $1^{kg},500$ à $1^{kg},800$ de sulfate d'ammoniaque qu'il faudra mettre en œuvre à la fois.

En présence de cet aliment, les ferments nitrificateurs, soit préexistants dans la tourbe, soit introduits par la semence, vont trouver un champ d'action particulièrement favorable. Ils vont se multiplier, par sélection peut-être donner naissance à des races plus actives, en tous cas prendre la place prépondérante parmi tous les organismes qui cohabitent leur milieu. Si, par des dosages, nous faisions le compte de l'azote ammoniacal transformé en azote nitrique, nous verrions les progrès journaliers. En même

temps que l'azote nitrique s'accroît, l'azote ammoniacal disparaît et disparaît en peu de temps. Si nous n'en renouvelions pas la provision, nous verrions parmi les microorganismes les rôles changer; faute d'aliment à leur activité, les nitrificateurs seraient refoulés par les organismes qui transforment l'azote nitrique ou l'azote ammoniacal en produits insolubles ou gazeux perdus pour la nitrification.

On voit donc l'importance qu'on doit attacher à la présence constante de l'azote ammoniacal au sein de la nitrière. C'est là un point délicat sur lequel doit porter toute l'attention de la personne chargée de son entretien. Par des essais fréquents, soit qualificatifs, soit quantitatifs, on doit s'assurer que l'ammoniaque ne manque jamais et s'efforcer de maintenir la dose autour de $0^g,600$ d'azote ammoniacal ou $3^g$ de sulfate d'ammoniaque par kilogramme de tourbe humide.

Pour introduire le sel ammoniacal, le mieux sera de le dissoudre dans l'eau d'arrosage destinée à maintenir l'humidité que nous avons indiquée.

Le carbonate de chaux primitivement donné pouvant tendre à s'épuiser, il faut veiller à ce qu'il y en ait toujour un excès qui est indispensable à la nitrification que sa disparition totale arrêterait complètement. Sa consommation est assez grande, car, pour la nitrification d'une molécule de sulfate d'ammoniaque, il faut 2 molécules de carbonate de calcium, pour saturer, d'une part, l'acide sulfurique du sulfate apporté et, d'autre part, l'acide azotique du nitrate formé.

Pour $132^g$ de sulfate d'ammoniaque qui disparaîtront, $200^g$ de carbonate de calcium seront consommés.

Pour 1 partie de sulfate d'ammoniaque, il faudra donc apporter environ 2 parties de craie contenant au moins 75 à 80 pour 100 de carbonate de calcium. L'apport de calcaire n'a pas besoin d'être fait fréquemment comme

celui du sulfate d'ammoniaque; mais il suffira de s'assurer de temps en temps qu'il est constamment en excès. Quelques parcelles de tourbe sont additionnées d'acide chlorhydrique; s'il se produit une forte effervescence, il y a assez de carbonate de chaux; mais il ne faut pas considérer qu'il y a forte effervescence lorsque les bulles de gaz partent de quelques points isolés de tourbe. Elles sont produites par des grains de calcaire plus résistants qui ne sont pas propres à entretenir une nitrification intense, comme l'est le calcaire très fin, bien réparti en tous les points de la masse. Dans ce dernier cas, donc, il sera encore nécessaire de renouveler la provision de calcaire.

L'eau d'arrosage, dans laquelle on aura dissous le sulfate d'ammoniaque et délayé le calcaire pulvérisé, devra être parfaitement répartie dans toute la masse de la nitrière. On y parvient en effectuant un brassage qui est d'ailleurs utile pour assurer une bonne aération. Fréquemment, chaque jour si possible, la nitrière sera remuée, émiettée et mise en contact de l'air de haut en bas.

A l'aide d'une bêche, on découpera sur une paroi une tranche de $50^{cm}$ que l'on émiettera et reportera $50^{cm}$ plus loin en mettant à la partie inférieure ce qui était en haut, et en haut ce qui était au contact de la sole; on continuera ainsi par tranches de $50^{cm}$ jusqu'à l'autre extrémité du tas. En un mot, on opérera comme les horticulteurs qui ont à faire un profond défoncement.

Telles sont les opérations qui constituent en quelque sorte l'entretien journalier de la nitrière. Mais il est bon de se rendre compte, en outre de la constatation de la provision d'ammoniaque, de son fonctionnement, par des dosages du nitrate formé. Un essai chaque mois est amplement suffisant. La nitrification, au début très lente, s'accentuera peu à peu. Au bout de 15 jours à un mois, elle aura pris un régime normal.

D'après nos essais, la production journalière d'azote nitrique est d'environ $0^g,100$ par kilogramme de tourbe humide, ce qui correspond à $50^g$ ou $60^g$ d'azote nitrique ou $350^g$ à $400^g$ de nitrate de potasse par mètre cube de la nitrière.

A partir du deuxième mois, cette production se maintiendra jusqu'au moment où les solutions d'azotate de chaux deviendront assez concentrées pour ralentir la nitrification. Cette concentration correspond à environ $200^g$ de nitrate de potasse par litre ou $120^g$ par kilogramme de tourbe humide ou $60^{kg}$ à $70^{kg}$ par mètre cube de la nitrière. D'après nos chiffres, ce résultat serait atteint au bout de 170 ou 180 jours, c'est-à-dire au bout de 6 mois environ. A ce moment, la nitrière ne s'enrichissant plus, elle sera bonne à être exploitée. Il faudra alors le faire sans retard et ne pas attendre que la nitrification soit arrêtée complètement. En effet, lorsqu'elle ne se poursuit plus que lentement, on voit réapparaître les phénomènes constatés au moment de la mise en train et qui aboutissent à des pertes d'azote. Le lavage de la tourbe nitrée n'offre pas de difficultés. Il pourra avoir lieu par les procédés méthodiques dont on se servait autrefois pour l'exploitation des nitrières artificielles ou des terres nitrées naturelles, procédés qui avaient été portés à un grand degré de perfection. Le lavage méthodique donne directement une solution concentrée pesant environ 15° à l'aréomètre Baumé et contenant 15 pour 100 de nitrate de calcium. Nous dirons plus loin comment on peut la traiter par la production de l'acide azotique ou des azotates alcalins.

Il est inutile de s'astreindre, lors du lessivage de la nitrière, à faire un épuisement parfait des matériaux. Ceux-ci en effet seront utilisés pour constituer une nouvelle nitrière déjà toute ensemencée. Il suffira de laisser ressuyer convenablement la tourbe lavée pour l'amener au degré d'humidité convenable, d'y incorporer, si besoin

est, une nouvelle quantité de calcaire et d'en faire un tas semblable au précédent. Par l'addition de sulfate d'ammoniaque, on provoquera une nitrification immédiate et très active, car les ferments nitrificateurs ont persisté avec toute leur vitalité après le lessivage qui se fait à l'eau ordinaire, sans une addition de chaux ou de cendres, qui serait inutile. Dans cette nouvelle nitrière, on évitera donc la lenteur de la période de mise en train, et l'on aura dès le début une marche normale et rapide, si on l'entretient en ammoniaque comme on l'a fait pour la première.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, les mêmes matériaux resserviront donc plusieurs fois, ce qui constitue une économie considérable, et, à la fin de chaque opération, ces matériaux seront tout prêts pour constituer une nouvelle nitrière très active.

Si nous comparons les rendements que nous obtenons ainsi à ceux des anciennes nitrières, nous sommes frappés de leur énorme supériorité. En effet, on obtenait autrefois, dans une bonne nitrière, au bout de 2 ans, $5^{kg}$ de salpêtre par mètre cube. $1^{m^3}$ de tourbe en fournirait en 2 ans $300^{kg}$, soit une quantité 60 fois plus forte dans le même temps et pour des nitrières de même étendue. Nous voyons déjà la possibilité de produire d'énormes quantités de nitre, qui correspondraient, pour une nitrière de $1^{ha}$ et pour une épaisseur de couche de $1^{m}$, à $3000000^{kg}$ de salpêtre.

Quoique ces quantités soient déjà énormes, nous avons cherché à les augmenter encore et nous y sommes parvenus en substituant aux nitrières établies en tas, de matières terreuses ou tourbeuses, des nitrières dans lesquelles le sel ammoniacal se déverse d'une façon continue sur un champ oxydant constitué par des amas de tourbe recouverts d'organismes nitrificateurs.

Ces tentatives ont été pleinement couronnées de succès.

## II.

### NITRIÈRES CONTINUES A DÉVERSEMENT.

Autrefois, on ne concevait pas la nitrification en dehors des matériaux terreux, et l'on attribuait à leur porosité un rôle prépondérant dans l'oxydation de l'ammoniaque et des matières organiques et, par suite, dans la formation du nitre. Mais MM. Schlœsing et Müntz [1], dans leurs premières études, ont démontré que la porosité ne jouait aucun rôle et que la nitrification était une fermentation pouvant se poursuivre dans des solutions suffisamment aérées. Ce phénomème est activé lorsque le liquide s'écoule sous une mince couche au contact de l'air. Il peut acquérir une intensité plus grande lorsque les matériaux sur lesquels ce liquide se déverse offrent une surface irrégulière qui multiplie le contact avec l'oxygène aérien.

Ces idées ont reçu une application dans l'épuration des eaux d'égout et même des eaux potables, en Angleterre notamment. On a établi des champs oxydants constitués par des lits de mâchefer provenant de la combustion de la houille, concassé en morceaux de la grosseur d'une noix, sur lesquels on fait couler les eaux d'égout. Ces champs oxydants n'entrent pas en fonction immédiatement. Il faut que les fragments de mâchefer se recouvrent de colonies d'organismes actifs pour que les phénomènes d'oxydation acquièrent leur intensité normale, qui devient très grande au bout de quelque temps. Ce système d'épuration, qui ne paraît pas avoir reçu jusqu'à présent d'application pratique en France, a été expérimenté avec un très grand soin par M. le Dr Calmette, à la station de la Madeleine, à

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 301.

Lille. Ses collaborateurs, MM. Boullanger et Massol, ont repris l'étude de la nitrification et, en particulier, ont étudié le rôle du support. Parmi les matériaux qu'ils ont essayés : sable, porcelaine poreuse, brique, escarbilles concassées, les dernières ont donné la plus grande activité à la nitrification des liquides qui les mouillaient.

Leurs résultats expliquent la rapidité extraordinaire de l'action des champs oxydants pour l'épuration des eaux d'égout. Il est vrai que ces eaux sont des solutions très étendues, qui ne contiennent jamais que quelques cent-millièmes d'ammoniaque.

Nous avons cherché si l'on pouvait se servir pratiquement de ce procédé pour obtenir de grandes quantités de nitrates, dans des solutions beaucoup plus concentrées, susceptibles d'être traitées ensuite industriellement pour l'extraction du salpêtre.

Comparativement avec les escarbilles, nous avons essayé d'autres supports, et en particulier le noir animal en grains. Des cloches à douille de $5^l$ de capacité ont été remplies, l'une d'escarbilles broyées, de la grosseur d'une noisette, bien lavées, l'autre de noir animal de raffinerie en gros grains. Le contenu de ces cloches a été humecté avec des solutions nitrifiables contenant $2^g,5$ de sulfate d'ammoniaque par litre, ainsi que les éléments indiqués par M. Oméliansky : phosphate de potasse, sel marin, carbonate de magnésie, etc., et abondamment ensemencées avec de la délayure de terre. Les deux cloches, maintenues entre 30° et 35°, étaient traversées par un lent courant d'air appelé par une petite trompe. Deux fois par jour, on les arrosait à raison de $40^{cm^3}$ chaque fois avec la solution nitrifiante.

La nitrification s'est établie rapidement en passant par les phases que l'on observe ordinairement dans les milieux liquides. Les nitrites sont d'abord apparus et, au bout d'une dizaine de jours, les liquides que l'on recueillait à

la partie inférieure ne contenaient plus que de très petites quantités d'ammoniaque. Le onzième jour, après la mise en train de l'expérience, par exemple, les liquides écoulés contenaient par litre :

| | Cloche avec noir animal. | Cloche avec escarbilles. |
|---|---|---|
| Azote nitreux.......... | 0g,382 | 0g,366 |
| Azote nitrique......... | 0g,039 | traces |
| Azote ammoniacal...... | 0g,002 | 0g,004 |

Le noir animal et les escarbilles paraissaient donc jusqu'alors également convenir à leur rôle de support. A partir de ce moment, les nitrates ont, dans les deux cloches, disparu progressivement pour faire place aux nitrates, et l'on a ajouté aux solutions nitrifiantes du sulfate d'ammoniaque, de façon à porter progressivement la concentration de ce sel à 7g,5 par litre. On a, en même temps, augmenté le volume des liquides que l'on faisait passer par 24 heures, de façon à atteindre le maximum de la production des nitrates en un temps donné. On s'est efforcé de saisir le moment où cette production maxima a eu lieu en faisant fréquemment l'analyse des solutions nitriques.

L'expérience a été mise en train le 20 mars. Voici quelques-uns des chiffres obtenus :

| Dates. | Concentration des solutions nitrifiantes par litre. | Volume passé en 24 heures. | | Azote nitrifié par litre. | | Azote nitrifié par 24 heures. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Noir animal. | Escarbilles. | Noir animal. | Escarbilles. | Noir animal. | Escarbilles. |
| | g | cm³ | cm³ | g | g | g | g |
| 17 mai...... | 7,5 | 160 | 80 | 0,740 | 1,165 | 0,118 | 0,093 |
| 27 juin..... | 7,5 | 240 | 80 | 1,278 | 1,143 | 0,307 | 0,091 |
| 3 juillet.... | 7,5 | 360 | 360 | 1,213 | 0,835 | 0,437 | 0,300 |
| 11 » .... | 7,5 | 480 | 480 | 1,168 | 0,655 | 0,561 | 0,314 |
| 17 » .... | 10,0 | 360 | 360 | 0,963 | 0,430 | 0,347 | 0,155 |

De ces chiffres découlent plusieurs conclusions : ils montrent qu'à partir de 7g,5 de sulfate d'ammoniaque,

c'est-à-dire de $1^g,400$ d'azote ammoniacal par litre, la nitrification est notablement ralentie. On ne peut donc pas pratiquement augmenter la concentration des solutions nitrifiantes. A la dose de $7^g,5$ pour 1000, et avec la vitesse d'écoulement indiquée, la nitrification du sulfate d'ammoniaque a été incomplète, puisque, sur $1^g,500$ d'azote ammoniacal donné, $1^g,200$ seulement environ ont été oxydés, même dans les conditions les plus favorables.

Lorsqu'on a augmenté cette concentration, la quantité absolue d'azote nitrique formé, au lieu de continuer à augmenter, a diminué et est tombée de $1^g,200$ à $0^g,950$.

Lorsqu'on fera couler les solutions en nappes sur des matériaux poreux ou à surface irrégulière, on aura à tenir compte de ces faits, et, pour obtenir le maximum d'intensité dans la nitrification, on ne devra pas dépasser la dose de $1^g,200$ à $1^g,500$ d'azote ammoniacal par litre.

Si nous comparons l'action des escarbilles à celle du noir animal, nous voyons que ce dernier constitue pour la nitrification un support plus favorable.

$5^l$ de scories n'ont produit que $0^g,300$ d'azote nitrique en 24 heures, tandis que le même volume de noir animal en a fourni $0^g,560$.

On peut remarquer que ces chiffres sont déjà assez élevés pour qu'on puisse songer à faire une application pratique pour l'obtention de grandes quantités de nitrates. $5^l$ de noir animal ont en effet produit en 24 heures $0^g,560$ d'azote nitrique, correspondant à $3^g,60$ environ de nitrate de potasse; avec $1^{mc}$, on pourrait donc fabriquer par jour $720^g$ de salpêtre.

Ce rendement est à peu près double de celui que nous ont donné, dans les meilleures conditions, les nitrières terreuses de tourbe ou de terreau, auxquelles nous incorporons du sulfate d'ammoniaque à mesure de sa disparition, et, pour la nitrification intensive, le déversement des liquides ammoniacaux sur le champ oxydant se montre

ainsi supérieur à l'établissement des nitrières terreuses en tas, même amenées à leur plus grande activité.

Par contre, ce procédé au noir animal offrirait en pratique des inconvénients que ne compenserait peut-être pas cette augmentation de production. Le noir animal est d'un prix élevé et l'établissement d'une nitrière un peu étendue représenterait une mise de fonds considérable.

En outre, l'état de dilution dans lequel se trouve le nitre produit oblige à évaporer de grandes masses d'eau. Le liquide nitrifié ne renferme que $8^g$ à $9^g$ de salpêtre par litre, ce qui enlève beaucoup de sa valeur à ce mode de nitrification, d'ailleurs si rapide.

Il convient cependant de chercher si ces liquides ne peuvent pas être enrichis en nitrates, pour diminuer d'autant les frais de concentration. Nous avons déjà dit qu'on ne pouvait pas augmenter la proportion initiale de sel ammoniacal, sans voir l'activité nitrifiante se ralentir. Mais on sait que les liquides déjà riches en nitre peuvent continuer à nitrifier quand on y ajoute des sels ammoniacaux. MM. Boullanger et Massol ont, en effet, montré que jusqu'à une concentration qui correspond à $20^g$ à $25^g$ de nitrate de potasse par litre la nitrification se poursuit sans ralentissement, à condition que l'on ne mette jamais à la fois que de petites quantités du sel ammoniacal, que l'on remplace au fur et à mesure de sa disparition. D'autre part, nos propres recherches ont établi qu'au sein des nitrières terreuses, la concentration maxima que la nitrification pouvait atteindre, sans ralentissement sensible, était beaucoup plus élevée encore et voisine de $200^g$ de nitrate de calcium par litre.

Nous avons donc pensé qu'au lieu d'évaporer la solution ne renfermant qu'environ 1 pour 100 de nitre, on pouvait y introduire une quantité de sel ammoniacal identique à celle qu'il avait à l'origine, la faire repasser sur le champ oxydant une ou plusieurs fois, en rempla-

çant chaque fois le sel ammoniacal nitrifié, jusqu'à la limite où la proportion de nitre formé entrave la nitrification. Nous n'avons pas poussé nos recherches dans ce sens sur le noir animal, mais nous avons réalisé l'expérience en nous servant de supports de tourbe qui, ainsi que nous le verrons, donnent des résultats beaucoup plus satisfaisants que le noir de raffinerie et sont d'un emploi plus pratique.

Les résultats que nous exposerons plus bas montrent que cet enrichissement est possible et que le procédé de nitrification par déversement de solutions ammoniacales sur des supports solides permet d'obtenir non seulement de grandes quantités de nitre, mais aussi des solutions assez concentrées pour être évaporées économiquement.

### LA TOURBE COMME SUPPORT DANS LES NITRIÈRES A DÉVERSEMENT.

Nous avons été amenés à essayer l'emploi de la tourbe comme support à la suite de recherches sur le rôle de la matière humique dans la nitrification. Son emploi pour former des nitrières terreuses nous a donné une production beaucoup plus intensive de nitrates que toute autre terre. Comme support à la nitrification par déversement de solutions ammoniacales, les résultats n'ont pas été moins satisfaisants.

L'expérience suivante nous a montré la possibilité de son emploi dans ce but : de la tourbe très mousseuse de Hollande, utilisée comme succédané de la paille pour la litière des animaux, a été divisée en morceaux de la grosseur d'une noix, et mise à gonfler avec une solution nitrifiable contenant par litre $2^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque, et dans laquelle on avait délayé du carbonate de chaux fin et un peu de terre de jardin.

On a introduit le tout dans une cloche à douille, en laissant égoutter, mais de façon à faire retenir par la

tourbe tout le carbonate de chaux. Comme avec le noir animal, la cloche a été maintenue à 30°-35° et était traversée par un lent courant d'air. Chaque jour, on arrosait avec $180^{cm^3}$ de la solution nitrifiable à $2^g,5$ de sulfate d'ammoniaque par litre, et l'on cherchait qualitativement l'ammoniaque non nitrifié dans les liquides recueillis. L'expérience fut mise en train le 25 janvier ; le 3 février, la nitrification était complète et l'on porta la concentration à $5^g$, puis, le 15 février, à $7^g,5$ par litre. A ce moment, les organismes étaient assez actifs pour que $375^{cm^3}$ de cette solution à 7,5 pour 1000 fussent nitrifiés sans laisser de résidu d'ammoniaque.

Cette première expérience avait montré que la tourbe mousseuse pouvait avantageusement remplacer le noir animal, et nous avons alors orienté nos recherches de façon à déterminer la puissance de nitrification dont la tourbe est susceptible, lorsque les conditions sont les plus favorables.

A cet effet, nous avons déterminé l'influence de la température, de la vitesse avec laquelle on fait couler les solutions ammoniacales et de la concentration de ces dernières sur la quantité de nitrates fournie par un volume donné de tourbe.

### TEMPÉRATURE.

Nos recherches ont porté sur deux échantillons de tourbe très dissemblables. L'un était de la tourbe litière de Hollande. L'autre provenait d'un sondage effectué dans le marais d'Andryes (Yonne). C'était une tourbe de décomposition peu avancée, mais assez compacte. Ces tourbes, la première complètement séchée à l'air, l'autre partiellement, furent imprégnées d'une solution nitrifiable à $2^g,5$ par litre de sulfate d'ammoniaque, dans laquelle on avait délayé, pour $5^l$ de tourbe, $200^g$ de blanc

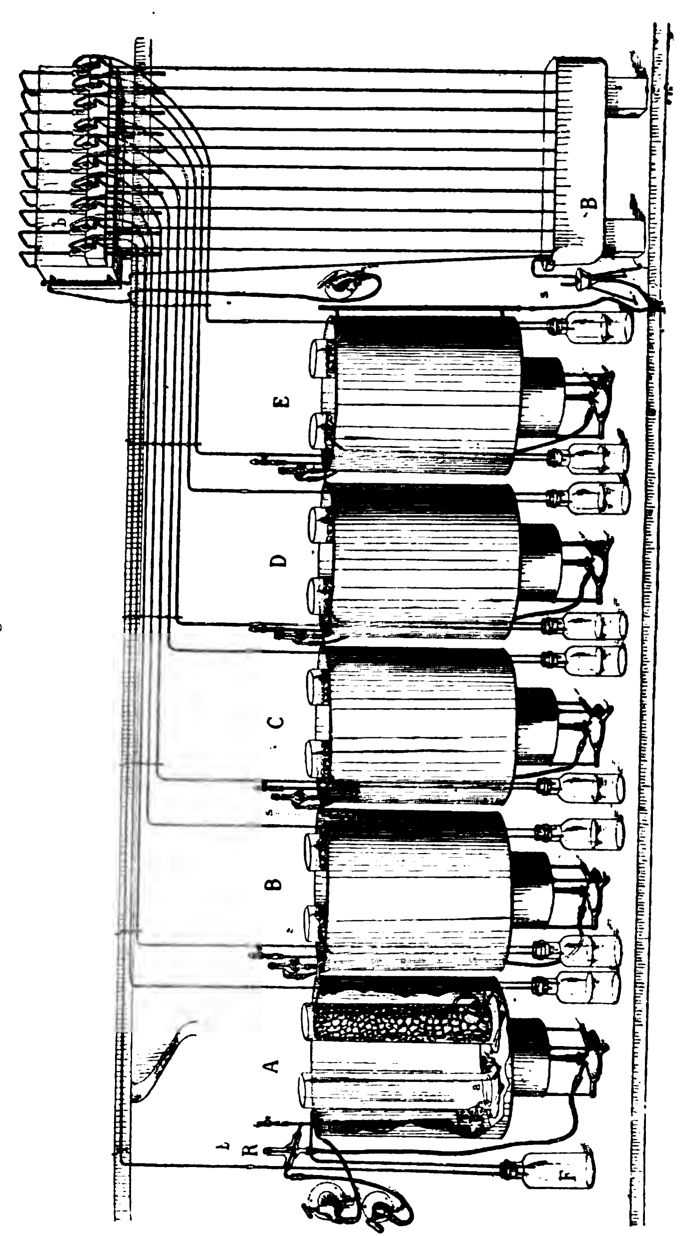



Fig. 2.

de Meudon finement pulvérisé, ainsi que du terreau pour ensemencer d'organismes actifs.

L'appareil dans lequel l'expérience fut réalisée doit être décrit avec quelques détails : la tourbe était placée dans une éprouvette droite à pied, de $1^l$ de capacité, à tubulure inférieure T (*fig.* 2), qui était fermée par un bouchon de caoutchouc à un trou traversé par le tube *a*, se recourbant à l'intérieur. Extérieurement, ce tube faisait communiquer l'éprouvette avec le flacon F relié par le tube *b* à une trompe à perle *p*. L'éprouvette était remplie de la tourbe préparée comme nous l'avons indiqué plus haut et qui devait être, dans le cours de l'expérience, arrosée de solutions nitrifiables. Celles-ci, s'égouttant peu à peu, étaient entraînées par le courant d'air traversant le tube *a* et appelé par la trompe à perle *p*. Ces liquides nitrifiés, ainsi remontés sous forme de gouttes très espacées, se réunissaient dans le flacon F.

Ce dispositif réalisait donc l'aération permanente de la tourbe contenue dans l'éprouvette, ainsi que l'évacuation des liquides qui provenaient de son égouttage. Chaque éprouvette était recouverte d'un verre de montre pour éviter l'évaporation.

Ces éprouvettes, groupées deux par deux, l'une contenant la tourbe mousseuse, l'autre la tourbe compacte, étaient placées dans cinq bains-marie A, B, C, D, E, pleins d'eau, dont on maintenait la température constante à l'aide d'un régulateur de Schlœsing R.

La température fut ainsi réglée :

| | | |
|---|---|---|
| Bain-marie | A | 24° |
| » | B | 27 |
| » | C | 30 |
| » | D | 33 |
| » | E | 36 |

Ces bains-marie communiquaient entre eux par l'in-

termédiaire de siphons *s*. On faisait arriver dans le premier A un petit filet d'eau pour compenser les évapotions; l'excès était évacué du dernier bain-marie E par un tube à niveau constant.

Toutes les trompes à perle étaient groupées sur un même bac plein d'eau dont on maintenait le niveau constant. Chaque trompe était alimentée par un siphon formé d'un tube capillaire. En remontant ou en descendant ce siphon, on arrivait à modérer ou à augmenter son débit et par conséquent celui de l'air appelé par la trompe. Ce débit était d'un autre côté diminué, mais régularisé en faisant plonger cinq tubes d'aspiration dans l'eau du bac B dont le niveau était maintenu constant à l'aide du siphon *s*. On pouvait ainsi régler les trompes de façon qu'elles aient sensiblement le même débit, qui pour l'expérience fut d'environ $12^l$ à $15^l$ d'air à l'heure.

Les tourbes en expérience avaient été imprégnées d'une solution de $2^g,5$ par litre de sulfate d'ammoniaque. C'est avec cette solution que l'on commença à arroser chaque éprouvette; afin de ne pas faire baisser la température en effectuant cet arrosage, les solutions étaient conservées dans des flacons plongés dans l'eau de chaque bain-marie et avaient par suite la température afférente à celui-ci. Pour éviter l'épuisement du carbonate de chaux mélangé à la tourbe, on avait introduit dans le liquide d'arrosage la quantité de carbonate de chaux correspondant au sulfate d'ammoniaque, soit le double du poids de ce dernier.

L'expérience fut commencée le 6 mars. Chaque jour on arrosait trois fois : le matin, le midi et le soir, à raison de $10^{cm^3}$ chaque fois, en mettant le blanc de Meudon en suspension dans le liquide d'arrosage. Les liquides écoulés et réunis dans le flacon F étaient essayés qualitativement au point de vue des nitrites et des nitrates. Jusqu'au 13 mars on n'a pas constaté de nitrification appréciable; mais, à

partir de ce moment, elle s'est déclarée brusquement par la formation de nitrites.

Le 17 mars, les dosages des liquides écoulés ont donné :

| | | Azote par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Nitrifié total. |
| Avec la tourbe mousseuse. | à 24°...... | traces | 0,013 | 0,013 |
| | à 27...... | 0,019 | 0,048 | 0,067 |
| | à 30...... | 0,045 | 0,032 | 0,077 |
| | à 33...... | 0,122 | 0,019 | 0,141 |
| | à 36...... | 0,074 | 0,032 | 0,106 |
| Avec la tourbe compacte. | à 24...... | 0,019 | 0,029 | 0,048 |
| | à 27...... | 0,087 | 0,045 | 0,132 |
| | à 30...... | 0,141 | 0,025 | 0,166 |
| | à 33...... | 0,266 | 0,032 | 0,298 |
| | à 36...... | 0,244 | 0,003 | 0,247 |

Ces observations donnent lieu à quelques remarques.

Il y a d'abord eu une période d'incubation qui a duré une semaine et pendant laquelle les organismes nitrifiants n'ont pas donné de preuve de leur vitalité, puis, d'une façon brusque, les nitrites sont apparus en même temps que l'ammoniaque disparaissait. D'autre part, la température a eu une influence très nette pendant cette période d'incubation. Elle a été optima à 33° pour la tourbe mousseuse, comme pour la tourbe compacte.

A partir du 17 mars, on a porté le volume des arrosages journaliers à $60^{cm^3}$ puis à $100^{cm^3}$. Voici les résultats de dosages des liquides recueillis au cours de ce dernier régime :

| 21 mars. | | Azote par litre. Nitreux. | Nitrique. | Nitrifié total. |
|---|---|---|---|---|
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,077 | 0,013 | 0,090 |
| | à 27...... | 0,173 | 0,117 | 0,290 |
| | à 30...... | 0,257 | 0,070 | 0,327 |
| | à 33...... | 0,231 | 0,122 | 0,353 |
| | à 36...... | 0,295 | 0,077 | 0,372 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | 0,180 | 0,077 | 0,257 |
| | à 27...... | 0,180 | 0,147 | 0,327 |
| | à 30...... | 0,225 | 0,128 | 0,353 |
| | à 33...... | 0,218 | 0,103 | 0,321 |
| | à 36...... | 0,231 | 0,071 | 0,302 |

| 24 mars. | | Azote par litre. Nitreux. | Nitrique. | Nitrifié total. |
|---|---|---|---|---|
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,148 | 0,109 | 0,257 |
| | à 27...... | 0,430 | 0,090 | 0,520 |
| | à 30...... | 0,436 | 0,065 | 0,501 |
| | à 33...... | 0,379 | 0,096 | 0,475 |
| | à 36...... | 0,392 | 0,102 | 0,494 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | 0,308 | 0,096 | 0,404 |
| | à 27...... | 0,122 | 0,314 | 0,436 |
| | à 30...... | 0,115 | 0,302 | 0,417 |
| | à 33...... | 0,038 | 0,379 | 0,417 |
| | à 36...... | 0,192 | 0,174 | 0,366 |

La nitrification est devenue si active que la totalité de l'azote ammonical est nitrifiée. Le réactif de Nessler ne décèle en effet que des traces d'ammoniaque dans les solutions recueillies. Il fallait donc augmenter l'intensité des arrosages jusqu'au moment où cette ammoniaque réapparaîtrait, afin de permettre à chacune de nos nitrières de donner toute la mesure de son activité, pour qu'on pût se rendre compte de l'influence réelle de la température.

Le 24 mars on porta à $140^{cm^3}$ le volume journalier des arrosages; voici le résultat de dosages faits le 29 mars :

| | | Azote par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Nitrifié total. |
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,430 | 0,096 | 0,526 |
| | à 27...... | 0,218 | 0,289 | 0,507 |
| | à 30...... | 0,096 | 0,411 | 0,507 |
| | à 33...... | 0,122 | 0,404 | 0,526 |
| | à 36...... | 0,026 | 0,513 | 0,539 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | 0,353 | 0,180 | 0,533 |
| | à 27...... | traces | 0,507 | 0,507 |
| | à 30...... | id. | 0,507 | 0,507 |
| | à 33...... | id. | 0,533 | 0,533 |
| | à 36...... | id. | 0,533 | 0,533 |

Les nitrites ont fini par disparaître dans les solution nitrifiées dans la tourbe compacte qui, à ce point de vue, conserve encore l'avance que nous avons déjà constatée. Il n'est pas, à ce propos, superflu de faire remarquer combien la fermentation nitrique est lente à s'établir.

Alors que la fermentation nitreuse s'est déclarée au bout de 7 à 8 jours, la fermentation nitrique n'a guère commencé qu'après une quinzaine de jours. Dans toutes les expériences de cette nature, nous avons pu constater cette lenteur dans le développement des ferments nitriques, sur laquelle MM. Boullanger et Massol ont insisté et qui avait fait croire à M. Winogradsky qu'ils ne pouvaient agir que lorsque le ferment nitreux avait transformé tout l'azote ammoniacal. Mais cette sorte de paresse du ferment nitrique ne se manifeste que pendant sa période de développement végétatif. Il se montre au contraire extrêmement actif lorsqu'il est bien développé; car une fois la nitrière en marche normale, même lorsqu'on pousse la nitrification jusqu'à ses dernières limites, par des arrosages excessifs,

on ne constate jamais que des traces de nitrites dans les solutions nitrifiées.

Les résultats ci-dessus ont montré qu'on pouvait encore augmenter les quantités de liquides déversés sur la tourbe.

Le 29 mars, on commença à arroser à raison de 220$^{cmc}$ par journée; le 4 avril, on a trouvé dans les solutions nitrifiées :

| | | Azote par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Nitrifié total. |
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,026 | 0,449 | 0,475 |
| | à 27...... | traces | 0,514 | 0,514 |
| | à 30...... | id. | 0,482 | 0,482 |
| | à 33...... | id. | 0,520 | 0,520 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | traces | 0,514 | 0,514 |
| | à 27...... | id. | 0,475 | 0,475 |
| | à 30...... | id. | 0,462 | 0,462 |
| | à 33...... | id. | 0,514 | 0,514 |
| | à 36...... | id. | 0,482 | 0,482 |

Quant à l'azote ammoniacal, il n'était toujours qu'à l'état de traces dans ces solutions, ce qui explique l'uniformité des résultats obtenus. On n'avait donc pas encore fourni toute la quantité d'ammoniaque que les nitrières étaient capables d'oxyder. Aussi, le 5 avril, à partir de 8$^h$ du matin, a-t-on fait des arrosages de 20$^{cmc}$ chaque fois toutes les 20 minutes et on les a continués sans interruption jusqu'à 6$^h$ du soir; le volume total passé fut donc de 620$^{cmc}$; le volume de la tourbe n'étant que de 1$^l$, elle ne retenait qu'environ 300$^{cmc}$ de liquide par sa porosité; à la fin de cette opération, les liquides anciennement nitrifiés qui imprégnaient la tourbe devaient être déplacés entièrement, et ceux que l'on recueillait en dernier lieu représentaient bien les arrosages faits à raison de 20$^{cmc}$ par 20 minutes, c'est-à-dire à raison de 1440$^{cmc}$ par 24 heures.

Ces solutions ont donné à l'analyse les résultats suivants :

| | | Azote nitrifié par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Total. |
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,026 | 0,263 | 0,289 |
| | à 27...... | traces | 0,327 | 0,327 |
| | à 30...... | 0,026 | 0,327 | 0,353 |
| | à 33...... | traces | 0,347 | 0,347 |
| | à 36...... | id. | 0,398 | 0,398 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | 0,013 | 0,520 | 0,263 |
| | à 27...... | traces | 0,295 | 0,295 |
| | à 30...... | 0,026 | 0,333 | 0,359 |
| | à 33...... | traces | 0,372 | 0,372 |
| | à 36...... | id. | 0,372 | 0,372 |

Dans cette expérience, il y avait maintenant un excès d'ammoniaque que les ferments n'avaient pu nitrifier; aussi les résultats obtenus n'ont-ils plus la même uniformité et ont plus de signification. La quantité d'azote nitrifié augmente avec la température et c'est vers 36° qu'elle a été optima. Cependant, entre 30° et 36°, la différence n'a pas été très considérable dans les quantités nitrifiées. Même, au-dessous, à 27° et 24°, la production de nitre n'a pas été notablement inférieure.

Pendant la période d'incubation, au contraire, nous avons constaté un effet très différent. Il faudrait donc conclure que la température a surtout une action sur la végétation des ferments en voie de multiplication, tandis que les organismes adultes et bien développés y sont plus indifférents (1).

(1) Cette remarque expliquerait peut-être certains faits d'un autre ordre. Cette notion que M. Berthelot a exprimée en disant que la terre était un organisme vivant est très ancienne, quoique très confuse chez les hommes des champs. Ils savent bien qu'à la fin de l'hiver elle est inactive, « morte » comme ils disent, qu'au printemps elle est assez

Le 6 avril, on a encore effectué un arrosage intensif au régime de 1440$^{cm^3}$ par 24 heures comme la veille et l'analyse des liquides recueillis le soir, lorsque ce régime a été bien régulièrement établi, a donné :

| | | Azote nitrifié par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Total. |
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,071 | 0,321 | 0,392 |
| | à 27...... | traces | 0,353 | 0,353 |
| | à 30...... | id. | 0,392 | 0,392 |
| | à 33...... | id. | 0,417 | 0,417 |
| | à 36...... | id. | 0,462 | 0,462 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | id. | 0,289 | 0,289 |
| | à 27...... | 0,071 | 0,301 | 0,372 |
| | à 30...... | 0,026 | 0,359 | 0,385 |
| | à 33...... | traces | 0,363 | 0,363 |
| | à 36...... | id. | 0,289 | 0,289 |

Ces chiffres montrent plus encore qu'entre des limites de température assez écartées il n'y a pas de notable différence et que, lorsque l'ammoniaque est donnée en suffisance, on obtient entre 24° et 36° des quantités de nitre sensiblement égales.

Ces résultats ont été obtenus avec une solution contenant 2$^g$,5 de sulfate d'ammoniaque par litre, c'est-à-dire relativement peu concentrée. Il était nécessaire de vérifier ces faits pour des concentrations plus grandes.

---

longtemps pour reprendre sa vitalité, qu'elle reconquiert cependant d'une façon très rapide après une sorte de période préparatoire et qu'elle ne perd plus au moment des froids tardifs. Ils ont pour exprimer cette renaissance des termes très imagés. Ils disent en particulier que la terre est « en amour » ou bien « en sève ». Les ferments nitriques ont un rôle tellement important parmi les organismes du sol qu'il est permis de chercher à cet ensemble de faits une explication dans ceux que l'on constate au sein des nitrières. L'analogie est d'ailleurs assez frappante.

Le 7 avril, on a commencé à arroser avec une solution de 5g de sulfate d'ammoniaque par litre, dans laquelle on délayait 10g de blanc de Meudon ; on a augmenté progressivement le volume des arrosages journaliers et, le 11 avril, supposant que la nitrification s'était bien adaptée à cette nouvelle concentration, on a arrosé comme précédemment pendant toute la journée, par 20cm³ toutes les 20 minutes, c'est-à-dire à raison de 1440cm³ par 24 heures. Les liquides recueillis le soir contenaient encore un excès d'ammoniaque non nitrifié. Le dosage a donné :

| | | Azote nitrifié par litre. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Nitreux. | Nitrique. | Total. |
| Tourbe mousseuse. | à 24°...... | 0,071 | 0,365 | 0,436 |
| | à 27...... | 0,077 | 0,514 | 0,591 |
| | à 30...... | traces | 0,571 | 0,571 |
| | à 33...... | id. | 0,584 | 0,584 |
| | à 36...... | id. | 0,597 | 0,597 |
| Tourbe compacte. | à 24...... | 0,006 | 0,392 | 0,398 |
| | à 27...... | traces | 0,520 | 0,520 |
| | à 30...... | id. | 0,533 | 0,533 |
| | à 33...... | id. | 0,558 | 0,558 |
| | à 36...... | id. | 0,533 | 0,533 |

Comme dans le cas d'une solution à 2g,5 de sulfate d'ammoniaque par litre, à partir de 27°, l'élévation jusqu'à 36° de la température n'a pas eu d'effet sensible sur la proportion de l'azote nitrique formé.

A partir du 13 avril, on a effectué les arrosages avec une solution contenant par litre 7g,5 de sulfate d'ammoniaque et 15g de blanc de Meudon. On en a augmenté progressivement le volume journalier, et, le 19, on a arrosé avec 1440cm³ par 24 heures. Sous ce régime, il passait un excès d'ammoniaque non nitrifié, mais des traces seulement

de nitrites. Les dosages ont donné les résultats suivants :

| | Azote nitrifié formé par litre. | |
|---|---|---|
| | Tourbe mousseuse. | Tourbe compacte. |
| à 24°........... | 0,713 | 0,822 |
| à 27........... | 0,918 | 0,867 |
| à 30........... | 0,892 | 0,879 |
| à 33........... | 0,860 | 0,892 |
| à 36........... | 0,931 | 1,014 |

L'opération a été recommencée le 24 avril. Au bout de 14 heures d'arrosage à raison de 1440$^{cm^3}$ par 24 heures les liquides qui s'écoulaient des éprouvettes contenaient :

| | Azote nitrifié formé par litre. | |
|---|---|---|
| | Tourbe mousseuse. | Tourbe compacte. |
| à 24°........... | 0,642 | 0,578 |
| à 27........... | 0,693 | 0,648 |
| à 30........... | 0,616 | 0,629 |
| à 33........... | 0,623 | 0,764 |
| à 36........... | 0,591 | 0,757 |

Les effets de la température ont donc été avec la solution à 7$^g$,5 de sulfate d'ammoniaque par litre très peu sensibles, du moins à partir de 27°.

Des expériences qui viennent d'être exposées, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Pendant la période de développement des organismes, la température a une action très sensible et l'optimum est fixé aux environs de 35°;

2° Pendant la période active, la température a une influence très atténuée. A partir de 25° environ et jusqu'à 36°, elle est même à peu près indifférente. En pratique, il n'est pas à conseiller de la maintenir à plus de 27°-28° dans les nitrières, ce qui est d'une application plus pratique.

CONCENTRATION DES SOLUTIONS AMMONIACALES.

Ces expériences nous ont permis de préciser en même temps l'influence de la concentration des solutions nitrifiables sur la nitrification intensive. Nous avons déjà opéré, dans des conditions comparables, avec des solutions à $2^g,5$, à $5^g$ et à $7^g,5$ de sulfate d'ammoniaque par litre. Elles étaient additionnées de carbonate de chaux en quantité suffisante pour la transformation totale de l'azote ammoniacal en azote nitrique, soit $5^g$, $10^g$ et $15^g$ de blanc de Meudon fin par litre.

A 33°, température qui généralement nous a donné les meilleurs résultats, et avec un régime d'arrosages continus à raison de $60^{cm^3}$ par heure et par litre de tourbe, c'est-à-dire $1^l,440$ par 24 heures, nous avons obtenu :

| Solution de sulfate d'ammoniaque. | Azote nitrifié par litre. Tourbe mousseuse. | Azote nitrifié par litre. Tourbe compacte. |
|---|---|---|
| A $2^g,5$ par litre......... | $0^g,347$ | $0^g,372$ |
| A 2,5 » ......... | 0,417 | 0,363 |
| A 5 » ......... | 0,584 | 0,558 |
| A 7,5 » ......... | 0,860 | 0,892 |
| A 7,5 » ......... | 0,623 | 0,764 |

Bien que, dans tous les cas, il y ait eu un excès d'ammoniaque et que la nitrification n'ait point été limitée par la quantité d'azote ammoniacal apportée aux ferments, la quantité d'acide nitrique formée dans les mêmes conditions est d'autant plus grande que la concentration de la solution ammoniacale est plus forte, du moins jusqu'à $7^g,5$ par litre de sulfate d'ammoniaque.

Pour déterminer si, en augmentant encore la concen-

tration, on pouvait élever parallèlement la production du nitrate, nous nous sommes servis du même appareil et nous avons suivi le même mode opératoire, également à 33°.

Nous avons porté à 10g par litre la concentration de la solution de sulfate d'ammoniaque avec la quantité correspondante de blanc de Meudon. Après une semaine d'arrosage intensif avec cette solution, et après 14 heures d'arrosage à raison de 1l,440 par 24 heures et par décimètre cube de tourbe, l'analyse du liquide nitrifié a donné :

| | Tourbe | |
|---|---|---|
| | mousseuse. | compacte. |
| Azote nitrique formé par litre.... | 0g,591 | 0g,790 |

La quantité d'azote nitrifié avec la tourbe compacte n'a pas diminué du fait de la concentration plus grande. Elle a fléchi un peu avec la tourbe mousseuse.

En opérant de la même manière avec une solution à 15g de sulfate d'ammoniaque par litre, on a obtenu :

| | Tourbe | |
|---|---|---|
| | mousseuse. | compacte. |
| Azote nitrique formé par litre.... | 0g,507 | 0g,809 |

On a continué en portant successivement à 20g, 30g, 40g la concentration de la solution de sulfate d'ammoniaque. Voici les résultats qui ont été obtenus :

| | Azote nitrifié par litre. | |
|---|---|---|
| | Tourbe mousseuse. | Tourbe compacte. |
| Solution à 20g par litre.......... | 0g,436 | 0g,944 |
| » à 30 » .......... | 0,488 | 0,854 |
| » à 40 » .......... | 0,411 | 0,539 |

Jusqu'à 30g par litre de sulfate d'ammoniaque dans la tourbe compacte, la nitrification n'a pas paru notablement influencée par la proportion de ce sel. Elle a diminué un peu avec une solution à 40g par litre, mais elle a été encore très active. Dans le cas de la tourbe mousseuse, elle a fléchi un peu à partir de 7g, 5 par litre, mais elle a été encore active avec une solution à 40g par litre. Nous n'avons donc pas atteint la limite de la concentration des solutions ammoniacales qui rend impossible la nitrification. Dans la terre, nous avons vu qu'elle était voisine de 60g de sulfate d'ammoniaque par litre de l'eau qui l'imprègne. Au-dessous de 20g ou de 30g, la nitrification n'y paraît pas influencée; c'est ce que confirment les expériences que nous venons d'exposer.

Quoi qu'il en soit, il n'y a pas avantage à dépasser la concentration de 7g,5 par litre, à partir de laquelle la quantité de nitrate formé a plutôt une tendance à diminuer. Si l'on faisait usage de solutions plus riches, l'ammoniaque non nitrifié serait en très grand excès et il faudrait, pour ne pas le perdre, faire repasser les liquides sur la nitrière ou le recueillir par distillation. Une partie assez notable de cette ammoniaque est déplacée du sulfate d'ammoniaque par le carbonate de chaux, par une double décomposition qui aboutit à la formation de carbonate d'ammoniaque volatil, qui aura une tendance à se volatiliser d'autant plus grande que sa tension sera plus élevée, c'est-à-dire que les solutions seront plus concentrées.

Nous avons dosé cette ammoniaque volatile, pour le cas de la solution à 40g de sulfate d'ammoniaque par litre :

| | Tourbe mousseuse. | Tourbe compacte. |
|---|---|---|
| Azote à l'état de carbonate d'ammoniaque par litre | 0g,0168 | 0g,0350 |

Cette quantité d'alcali n'est pas suffisante pour gêner notablement des organismes adaptés; mais elle est cependant assez forte pour dissoudre une quantité appréciable de la matière humique de la tourbe, car les solutions obtenues ainsi ont une coloration très accentuée.

Ce fait, qui ne se produit qu'avec des solutions très concentrées, peut constituer un inconvénient au moment de la concentration pour l'extraction du nitre.

INTENSITÉ DE LA NITRIFICATION SUR LA TOURBE COMME SUPPORT.

Tous les chiffres qui précèdent ont montré l'aptitude particulière de la tourbe à servir de support à la nitrification des solutions. Les rendements que nous avons obtenus sont, en effet, très élevés. Les plus grands par unité de temps et de volume de nitrière ont été donnés quand on a fait nitrifier une solution à $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque par litre. Le 19 avril, on a obtenu à 36°, en faisant passer par 24 heures $1440^{cm}$ de cette solution sur $1^{dm^3}$ de tourbe :

| | Azote nitrifié par litre de solution. | Azote nitrifié par 24 heures par décim. cube de tourbe. | Nitrate de calcium formé par mètre cube de tourbe. |
|---|---|---|---|
| Tourbe mousseuse... | $0^{g},931$ | $1^{g},341$ | $7^{kg},853$ |
| Tourbe compacte.... | $0^{g},014$ | $1^{g},460$ | $8^{kg},549$ |

Le 24 avril, à la température de 33°, on a obtenu :

| | Azote nitrifié par litre de solution. | Azote nitrifié par 24 heures par décim. cube de tourbe. | Nitrate de calcium formé par mètre cube de tourbe. |
|---|---|---|---|
| Tourbe mousseuse... | $0^{g},623$ | $0^{g},897$ | $5^{kg},253$ |
| Tourbe compacte.... | $1^{g},764$ | $1^{g}.100$ | $6^{kg},442$ |

Le noir animal nous avait donné la production suivante :

Azote nitrifié en 24 heures pour $5^{dm^3}$ de noir animal.... $0^{g},560$
Nitrate de calcium formé par mètre cube de noir animal en 24 heures.................. ....... ........... $0^{kg},656$

C'est donc une nitrification dix fois plus intensive que nous avons obtenue sur la tourbe.

A quoi attribuer cette action particulièrement favorable de la tourbe sur le travail des colonies microbiennes qui s'y installent? Ce n'est certainement pas à sa porosité, car la tourbe litière mousseuse, extrêmement poreuse, n'a pas donné de résultats supérieurs à ceux de la tourbe plus compacte, presque terreuse, bien au contraire. Au point de vue de la porosité, le noir animal ne le cède d'ailleurs en rien à la tourbe.

C'est plutôt à la richesse de la tourbe en matières organiques humiques, qui constituent un milieu favorable au développement des ferments nitrificateurs. C'est aussi à la rugosité particulière de sa surface, qui permet aux organismes de s'y attacher et de former des colonies puissantes, que le courant des solutions n'entraîne pas.

En comparant les quantités de nitre que nous avons obtenues par ce procédé, à celles que donnaient les nitrières autrefois employées, nous constatons une différence énorme, puisque, pour une installation de même importance, on peut obtenir au moins mille fois plus de salpêtre dans le même temps. Nous étions habitués à voir dans la nitrification un phénomène d'une grande lenteur. Par l'emploi d'un support de tourbe, nous avons réussi à lui imprimer une rapidité telle qu'elle peut se comparer, en quelque sorte, à celle d'une fermentation alcoolique tumultueuse. Nous avons maintenant la possibilité de réaliser, avec une installation relativement restreinte, et en

un court temps, la transformation de grandes quantités de sels ammoniacaux en nitrates. Mais, en opérant comme nous l'avons dit plus haut, par le déversement d'une solution de sulfate d'ammoniaque sur la tourbe servant de support aux organismes nitrifiants, nous sommes obligés, pour ne pas contrarier le fonctionnement de ces derniers, de nous servir d'une solution ammoniacale assez étendue, soit environ $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque par litre, donnant, après le passage sur la tourbe, un liquide renfermant un peu moins de 1 pour 100 de nitrate de chaux seulement, ce qui obligerait à évaporer de grandes masses d'eau.

## CONCENTRATION DES SOLUTIONS DE NITRATE DE CHAUX.

Nous avons cherché à enrichir les solutions par la nitrification elle-même. Comme nous le disions plus haut, celle-ci est encore possible au sein de solutions qui contiennent jusqu'à $200^{g}$ de nitrate de calcium par litre. Cette constatation nous a porté à reprendre les solutions ayant déjà passé sur une nitrière et contenant déjà, par conséquent, une certaine quantité de nitrates, de les additionner de nouveau de sel ammoniacal, de les faire repasser soit sur la même nitrière, soit sur une autre, de recommencer cette opération autant de fois qu'il était nécessaire pour obtenir une concentration suffisante pour une extraction facile et économique. En un mot, nous avons rechargé en sel ammoniacal les liquides déjà nitrifiés et nous les avons fait repasser sur la nitrière, pour les enrichir ainsi graduellement.

Nous avons, d'une part, installé une série de cloches à douille de $5^{l}$ (*fig.* 3), semblables à celles qui nous avaient déjà servi précédemment pour nos expériences antérieures. Elles furent remplies de fragments de tourbe que l'on

avait mis à tremper dans une bouillie de blanc de Meudon délayé dans une solution nitrifiable de sulfate d'ammo-

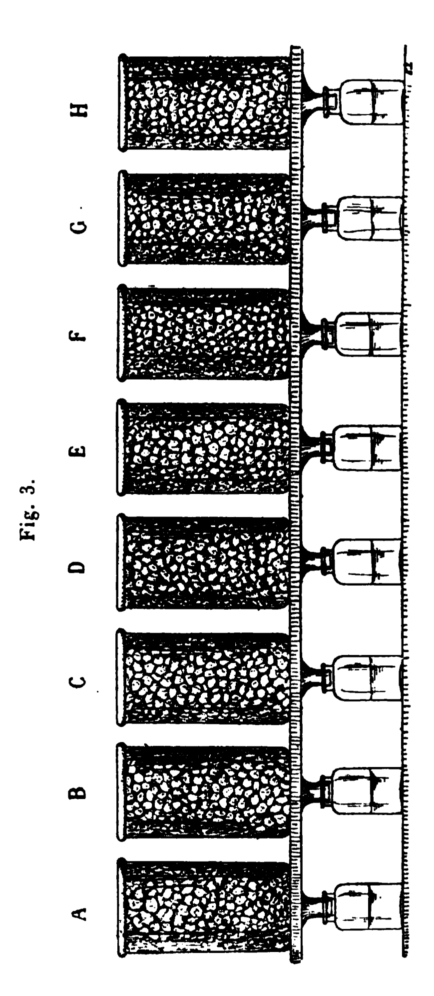


Fig. 3.

niaque à $2^{g},5$ par litre. On avait également mélangé à la tourbe du terreau chargé de ferments nitrificateurs actifs. Ces cloches ainsi préparées furent d'abord arrosées avec

une solution nitrifiable à $2^{g},5$ par litre de sulfate d'ammoniaque. Peu à peu et par le processus qui a déjà été décrit en détail, la nitrification s'établit dans ces cloches. Lorsqu'elle y fut bien installée, on porta la concentration des solutions à $5^{g}$, puis à $7^{g},5$.

Ce point atteint, voici comment on disposa l'expérience. Une première cloche A était arrosée avec une solution contenant $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque et $15^{g}$ de blanc de Meudon. Le carbonate de chaux était donc apporté en quantité au moins suffisante pour que tout l'azote ammoniacal pût être amené à l'état nitrique. Le volume des arrosages de chaque jour était de $500^{cm^3}$, déversés en quatre fois.

Chaque matin, les $500^{cm^3}$ qui s'étaient égouttés de la première cloche étaient additionnés de $3^{g},75$ de sulfate d'ammoniaque et de $7^{g},5$ de blanc de Meudon, afin d'en faire une nouvelle solution nitrifiable à $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque par litre, qui servait à l'arrosage d'une deuxième cloche B. De même, la solution fournie par la cloche B servait à l'entretien d'une troisième cloche C, après addition d'une même dose de sulfate d'ammoniaque et de blanc de Meudon, et ainsi de suite.

Ces nitrières successives formaient une série de 8.

Par des dosages fréquents, on surveillait la marche de la nitrification et les progrès de l'enrichissement en nitre après chaque passage. L'expérience fut assez longue à acquérir un régime constant, car, pour arriver à l'enrichissement final, il fallait déplacer successivement les liquides retenus dans la tourbe.

Cet enrichissement se fit régulièrement et jusqu'à la dernière cloche, ce qui montre que l'on aurait pu encore pousser ces passages un plus grand nombre de fois et arriver à une concentration de nitre encore plus grande. Voici quelques dosages effectués au moment où l'enri-

chissement de la dernière a semblé arrivé à son maximum :

| Cloches : | A. | B. | C. | D. | E. | F. | G. | H. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Azote nitrique (en grammes) par litre. | | | | | | | |
| 2 oct. | 1,252 | 2,664 | 4,719 | 6,195 | 6,709 | 7,447 | 8,153 | 9,887 |
| 11 oct. | 1,541 | 2,536 | 4,269 | 5,553 | 6,837 | 7,864 | 8,827 | 9,951 |

Cette dernière teneur de $9^g,951$ en azote nitrique correspond à $47^g,273$ de nitrate de calcium par litre. Nous sommes donc encore loin de la limite de $200^g$ à partir de laquelle la nitrification devient impossible et l'on aurait pu augmenter encore le nombre des cloches.

Cette expérience montre qu'il est possible d'obtenir par ce procédé des solutions de nitrates assez concentrées pour que l'extraction ne soit pas onéreuse.

Il y a un intérêt très grand à faire donner aux nitrières toute la production dont elles sont capables et cette préoccupation doit primer celle d'une nitrification complète. Il importe peu, en effet, qu'il reste dans les liquides nitrifiés, qui sont si chargés de nitre, de petites quantités d'ammoniaque. Celle-ci peut être facilement récupérée en additionnant ces liquides d'un peu de chaux éteinte et en les soumettant à la distillation. C'est au début de la concentration que cette récupération devra être faite, soit que l'on concentre le nitrate de chaux lui-même, ou les nitrates alcalins que l'on aurait produits par double décomposition. L'ammoniaque ainsi obtenue peut rentrer dans le cycle des opérations.

A la rigueur, on peut obtenir des nitrifications complètes sans trace d'ammoniaque persistante; mais alors, il faut pratiquer les arrosages avec une plus grande lenteur, et sacrifier en partie la rapidité de la nitrification. Nous savons d'ailleurs que, pour que celle-ci s'exerce avec toute son intensité, il est nécessaire qu'il y ait constamment des sels ammoniacaux.

Dans les opérations bien conduites, les quantités d'ammoniaque restantes sont d'ailleurs minimes, en comparaison du nitre formé. On pourrait les négliger, et ce n'est qu'au point de vue économique que nous devons constater la possibilité de les retrouver.

Il nous a semblé utile de chercher si, au lieu d'une série de nitrières, on ne pourrait pas employer une seule nitrière sur laquelle on ferait repasser le même liquide en l'enrichissant après chaque passage. Une cloche de tourbe a été mise en nitrification comme précédemment. Sa capacité était de $15^{l}$. Au bout de quelque temps, elle nitrifiait très régulièrement et complètement $1^{l}$ de solution à $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque. A ce moment, au lieu de l'arroser avec une solution nouvelle, on a commencé à faire repasser chaque jour les liquides de la veille, préalablement réadditionnés de $7^{g},5$ de sulfate d'ammoniaque et de $15^{g}$ de blanc de Meudon fin par litre.

Cette expérience a été continuée pendant plusieurs mois et l'on est arrivé à obtenir un liquide contenant $38^{g}$ de nitrate de calcium et ayant par suite une concentration suffisante. Mais, en procédant de cette façon, nous n'avons pas eu la même régularité, ni la même intensité de nitrification qu'avec la série de nitrières sur lesquelles passent successivement des liquides. Nous avons donc momentanément renoncé à ce mode opératoire pour lequel de nouveaux essais seront nécessaires et que nous n'abandonnons pas définitivement, puisque, logiquement, il devrait également donner de bons résultats.

### ACCUMULATION DU PLATRE SUR LES NITRIÈRES.

Les nitrières fonctionnant ainsi d'une manière continue reçoivent de grandes quantités de sulfate d'ammoniaque avec le calcaire correspondant. Il y aura donc formation et accumulation de plâtre. En effet, l'acide sulfurique du

sulfate d'ammoniaque se retrouve à cet état de sel peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que $2^g$ à $2^g,5$ par litre. Pour chaque litre de solution à $7^g,5$ de sulfate d'ammoniaque, il se formera $7^g,72$ de sulfate de calcium, dont le quart seulement restera dissous. Le surplus, soit environ $5^g,5$, restera insoluble et imprégnera la tourbe servant de support.

Si, dans l'opération en série que nous venons de décrire, on additionne la solution nitrique obtenue de sulfate d'ammoniaque, la solution étant déjà saturée de sulfate de calcium, tout le plâtre formé, soit environ $9^g,3$ par litre, se déposera sur les parties supérieures de la nitrière suivante et finira très rapidement par les colmater et les rendre imperméables. Au bout de quelque temps, il en résultera un ralentissement notable de la nitrification.

On pourrait à la rigueur remédier à cet inconvénient en enlevant de temps en temps la couche supérieure où le plâtre s'est accumulé et en continuant à arroser la nitrière ainsi débarrassée. Mais il est plus simple, plus facile et en même temps plus convenable pour la marche indéfinie de la nitrière, d'éliminer le plâtre formé avant son arrivée sur la masse nitrifiante. Pour obtenir ce résultat, on laisse s'éclaircir, après chaque addition de sulfate d'ammoniaque, les solutions déjà nitrifiées. Le plâtre se déposera alors dans les bacs de réception des liquides et pourra être séparé par décantation.

Les arrosages se feront ainsi avec les liqueurs limpides surnageantes. Ce seront alors en réalité des solutions d'azotate d'ammoniaque que l'on mettra en nitrification. Il n'y aura formation de plâtre que dans la nitrière servant au premier passage. Les autres en seront indemnes et pourront fonctionner indéfiniment sans que leur obstruction soit à craindre.

### TRANSFORMATION DU NITRATE DE CALCIUM EN ACIDE AZOTIQUE ET EN AZOTATES ALCALINS.

Les nitrières artificielles nous fournissent le nitrate de calcium ; pour la fabrication des munitions de guerre, il est nécessaire de le transformer en acide azotique en le traitant par l'acide sulfurique, comme on fait pour *le* nitrate de soude.

Mais cette opération peut présenter pratiquement des inconvénients et obliger tout au moins à modifier les cornues dans lesquelles on effectue industriellement ce traitement. Il conviendrait donc de transformer au préalable le nitrate de calcium en nitrate alcalin.

Autrefois, le nitre des nitrières était toujours livré aux manufactures à l'état de salpêtre. En effet, les matériaux nitrés étaient mélangés au moment du lessivage de cendres végétales dont le carbonate de potasse, agissant sur le nitrate de calcium, donnait une double décomposition qui laissait l'azotate de potasse en solution. S'agit-il de fabriquer ce dernier sel en partant de nos solutions d'azotate de calcium ; on peut se servir du chlorure de potassium. Après concentration et par le refroidissement, l'azotate de potassium cristallise et se sépare du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux mères.

Mais le sulfate de potasse conviendrait bien mieux ; il élimine la chaux à l'état de sulfate insoluble et le liquide concentré suffisamment et débarrassé du sulfate de calcium déposé pendant cette concentration, donne directement par le refroidissement des cristaux d'azotate de potasse très purs.

Pour fabriquer l'acide azotique, et ce sera le cas le plus fréquent, il y a lieu, jusqu'à ce que le procédé du traitement direct de l'azotate de calcium par l'acide sulfurique soit établi, de transformer au préalable ce sel calcaire en

sel sodique. Cette transformation est facile et peu coûteuse. Les liquides nitrifiés seront additionnés de la proportion nécessaire de sulfate de soude. Le liquide décanté sera concentré, séparé ensuite du sulfate de calcium déposé pendant cette concentration et mis à refroidir. L'azotate de sodium cristallisera à un grand degré de pureté. Ce sel n'est pas employé en nature; il sert à fabriquer l'acide azotique. Le résidu de sa fabrication sera du sulfate de sodium acide. On peut se servir indéfiniment de la même quantité de sulfate de sodium pour faire la double décomposition avec l'azotate calcaire; il suffit de le neutraliser au préalable, ce qui est possible à l'aide de la chaux ou du carbonate de chaux; mais, plus fructueusement, à l'aide de phosphate naturel, dont le calcaire est ainsi transformé en sulfate de calcium. On aura d'un côté une solution de sulfate de sodium neutre, pour faire à nouveau la double décomposition avec l'azotate de calcium, de l'autre un phosphate qui peut être transformé en superphosphate avec économie, car, le calcaire qu'il contenait étant déjà saturé par l'acide sulfurique, il faudra de moindres quantités de ce dernier acide pour amener à l'état assimilable l'acide phosphorique qu'il renferme.

Il y aurait ainsi une récupération indéfinie du sulfate de sodium et une utilisation de l'acide sulfurique en excès après la fabrication de l'acide azotique.

Un point sur lequel il n'est pas inutile d'attirer l'attention est le degré de pureté de l'azotate de sodium ainsi obtenu. On sait que le nitrate du Chili contient de notables quantités de chlorure de sodium, ordinairement plusieurs centièmes. Les vapeurs chlorées qui prennent naissance au cours de la fabrication de l'acide azotique présentent de sérieux inconvénients. Il n'en est pas ainsi des nitrates fabriqués par voie microbienne sur des supports de tourbe. Là, il n'y a aucune intervention de sel marin et les chlorures qu'on rencontre sont seulement à

l'état de traces, comme ils le sont dans tous les produits naturels. Encore, ces traces se trouvent-elles éliminées presque entièrement dans les eaux mères et les cristaux d'azotate de sodium n'en sont-ils pas souillés d'une manière appréciable.

### DÉPERDITION DE L'AZOTE AU COURS DE LA NITRIFICATION.

Il y avait lieu de se préoccuper des pertes d'azote qui pouvaient se produire pendant la transformation de l'ammoniaque en nitrate. Ces pertes peuvent être de divers ordres. En premier lieu, nous avons la volatilisation de l'ammoniaque due à la tension du carbonate d'ammoniaque formé au contact du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux. Étant donnée la température relativement élevée à laquelle la nitrification doit se produire, cette perte n'est pas entièrement négligeable. On peut s'en rendre compte en plaçant à proximité d'une nitrière une soucoupe contenant une solution acide, ou même un milieu nitrifiable qui n'est pas alimenté de sels ammoniacaux, et qui s'enrichit pourtant en nitrates aux dépens de l'ammoniaque dégagée des nitrières voisines.

Lorsqu'on opère avec la tourbe, ou avec le terreau, milieux riches en matières organiques, et qui tendent à fixer l'ammoniaque en raison de leur pouvoir absorbant, les pertes se trouvent atténuées, et sont alors peu importantes. Mais elles se trouvent accrues, lorsque le renouvellement de l'air se fait trop abondamment. Il y a donc intérêt à opérer dans une atmosphère plutôt confinée, où il y a toujours d'ailleurs assez d'oxygène pour les besoins des phénomènes de combustion de l'ammoniaque. Comme ces pertes dépendent de la tension, elles sont d'autant plus élevées que les solutions ammoniacales sont plus concentrées.

Une autre cause de perte de l'azote ou plutôt d'immobi-

lisation momentanée de cet élément réside dans sa fixation à l'état de matière organique, par suite du développement de microorganismes divers. C'est surtout quand la nitrification est ralentie ou arrêtée, qu'un pareil fait se constate, et l'on voit alors le sel ammoniacal disparaître sans donner une quantité correspondante de nitrate. Nous avons fréquemment constaté ce fait dans les nitrières terreuses, au moment où celles-ci étaient arrivées à leur limite d'enrichissement en nitrate. Quand, ensuite, ces nitrières sont lessivées pour l'extraction du nitre, et qu'on les remet en nitrification avec une nouvelle quantité d'ammoniaque, on constate que le nitre formé est en proportion notablement plus élevée que ce qu'il eût dû être, d'après la quantité de sel ammoniacal donné. Ce sont les matériaux azotés, fixés à l'état de tissus des organismes développés, qui sont entrés en jeu et qui ont fourni cet appoint d'azote nitrifiable, comme l'eussent fait d'autres matériaux organiques à décomposition facile, tel, par exemple, le sang desséché. Voici quelques exemples de ce fait :

Les terres des nitrières dont nous avons parlé plus haut ont été soumises à un lessivage méthodique, puis ressuyées et exposées à l'air, jusqu'à ce qu'elles fussent revenues à l'état d'humidité convenable. A ce moment, le 13 octobre, on a déterminé les quantités de nitrates qui y restaient et on les a additionnées de sulfate d'ammoniaque en quantité déterminée, pour doser au bout de quelque temps le nitre produit.

Ces terres étaient :

| Numéros. | Terres. |
|---|---|
| II | Silico-calcaire |
| III | Terreau |
| IV | Argileuse |
| V | Calcaire |

Voici les résultats obtenus par kilogramme de terre :

| | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g |
| Azote nitrique préexistant.... | 0,200 | 0,051 | 0,097 | 0,041 |
| Azote ammoniacal donné du 13 octobre au 8 novembre.. | 0,800 | 0,800 | 0,800 | 0,800 |
| Azote nitrique trouvé le 8 novembre.................. | 1,605 | 2,401 | 1,708 | 1,329 |
| Excédent trouvé............ | 0,605 | 1,550 | 0,811 | 0,488 |
| Azote nitrique préexistant le 8 novembre.............. | 1,605 | 2,401 | 1,708 | 1,329 |
| Azote ammoniacal donné du 8 novembre au 3 décembre. | 1,100 | 0,300 | 1,100 | 1,200 |
| Azote nitrique trouvé le 3 décembre.................. | 3,159 | 3,146 | 2,940 | 2,722 |
| Excédent trouvé............ | 0,454 | 0,445 | 0,132 | 0,193 |
| Azote nitrique total emprunté aux matériaux organiques.. | 1,059 | 1,995 | 0,943 | 0,681 |

Nous savons dans quelle proportion insignifiante interviennent les matériaux humiques de la terre. Ce ne sont donc pas eux qui ont pu fournir cet excédent notable d'azote nitrifié et c'est bien au développement d'organismes divers qui s'est produit au moment où la nitrification s'est ralentie, qu'il faut attribuer ce stock d'azote organique nitrifiable accumulé dans la dernière période du fonctionnement de la nitrière ([1]).

L'azote ainsi immobilisé ne l'est que provisoirement, puisqu'il se retrouve à un état nitrifiable, dès que les conditions redeviennent favorables à une bonne nitrification.

Il existe encore une cause de déperdition de l'azote, et celle-là peut être regardée comme la plus importante, puisque c'est de l'azote éliminé à l'état libre et dont la

---

([1]) M. Schlœsing avait déjà constaté l'immobilisation de petites quantités d'azote ammoniacal à l'état organique au cours de la nitrification (*Comptes rendus*, t. CIX, p. 423).

récupération est impossible. Déjà, M. Schlœsing [1] avait montré que, dans une terre en nitrification, tout l'azote ammoniacal donné ne se retrouvait pas à l'état de nitrate, lorsque les quantités d'ammoniaque données étaient très considérables. Pour des quantités moindres, c'est-à-dire ne dépassant pas $1^g$ d'azote ammoniacal par kilogramme de terre, il ne constate point de perte.

Dans les nombreuses expériences que nous avons instituées, nous avons constaté que, lorsque la nitrification était très active et continue, la perte d'azote pouvait être considérée comme nulle ou très minime; mais que, dans les cas où, pour une cause ou pour une autre, telle que, surtout, l'excès de concentration des solutions ammoniacales ou des solutions nitriques, une perte sensible se produisait, qu'elle pouvait, dans certains cas, atteindre plusieurs centièmes de l'azote donné.

Si l'on ne considère que le côté économique de la question, c'est-à-dire le prix de revient de l'azote nitrifié, il est donc d'une grande importance de maintenir la nitrière en marche active et continue. Si, au contraire, on envisage la question au point de vue de l'obtention de grandes quantités de nitrates, sans se préoccuper du prix de revient, on peut attacher moins d'importance à ces causes de déperdition, qui ne font, en réalité, que grever, dans une certaine mesure, le prix du nitre obtenu.

Dans nos études sur les nitrières à déversement, nous avons pu constater que, lorsque la marche était satisfaisante, avec des solutions de $7^g,5$, une perte d'azote était évitée; en effet, nous avons constaté par litre :

| | Première cloche. | Deuxième cloche. |
|---|---|---|
| Azote ammoniacal donné. | 1,500 | 3,000 |
| Azote nitrique retrouvé... | 1,554 | 3,159 |

(1) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 423.

Il n'y a donc pas eu de perte et les petits excédents peuvent s'expliquer par la nitrification d'une petite quantité de matières humiques, ou par une légère évaporation des liquides.

Dans l'espace de 4 mois, une cloche arrosée régulièrement avec une solution de $7^g,5$ de sulfate d'ammoniaque par litre, a donné comme moyenne de cette longue période :

| | |
|---|---|
| Azote ammoniacal donné...... | 1,500 |
| Azote nitrique retrouvé........ | 1,490 |

Quoique des pertes d'azote soient possibles, et que même il faille les regarder comme presque inévitables, on peut dire que, dans une nitrière soigneusement entretenue, on peut les regarder comme négligeables.

### ÉTABLISSEMENT DES NITRIÈRES CONTINUES PAR DÉVERSEMENT.

Les recherches qui précèdent nous ont montré la possibilité de réaliser des nitrières à très grands rendements, en déversant des liquides ammoniacaux sur des lits de tourbe convenablement aménagés, et nous permettent de formuler un certain nombre de règles à suivre dans l'établissement de ces nitrières.

Il y a d'abord à faire le choix de la tourbe qui devra être utilisée dans ce but. Or, nous avons constaté qu'il était à peu près indifférent d'utiliser de la tourbe mousseuse ou de la tourbe compacte. Cependant, dans la plupart de nos essais, c'est de la tourbe un peu mousseuse de surface que nous avons fait usage; et nous pensons qu'il y a avantage à s'adresser à cette dernière, qu'on peut se procurer facilement, puisqu'elle forme la couche supérieure de toutes les tourbières.

Il faut éviter de s'adresser à la tourbe terreuse ou pul-

vérulente, qui se réduirait en boue sous l'influence des liquides d'arrosage.

La tourbe sera divisée en morceaux de la grosseur d'une noix ou d'un œuf. Si l'on s'installe sur la tourbière même, il sera bon d'attendre que la tourbe soit suffisamment ressuyée pour acquérir quelque consistance, et ne pas se réduire en parcelles trop petites; il est toutefois inutile d'attendre une dessiccation complète. Les morceaux seront humectés d'une solution nitrifiable faible, contenant environ $2^{g}$ par litre de sulfate d'ammoniaque et dans laquelle on aura délayé de la craie finement pulvérisée, ainsi qu'un peu de phosphate de chaux naturel en poudre. Le tout sera brassé de façon à faire absorber tout le carbonate de chaux, dont on pourra ainsi, sans inconvénient, introduire $50^{kg}$ à $60^{kg}$ par mètre cube.

En même temps, on procédera à l'ensemencement, de préférence à l'aide de matériaux empruntés à une nitrière en activité. A défaut, c'est à du bon terreau de jardinier qu'il faudra avoir recours. On incorporera environ $10^{kg}$ de cette terre d'ensemencement à $1^{m^3}$ de tourbe. Celle-ci ainsi préparée sera disposée en tas parallélépipédiques, dont l'épaisseur pourra atteindre $2^{m}$. Quant aux autres dimensions, elles seront variables suivant l'importance qu'on voudra donner à la nitrière. Sur les parois la tourbe pourra être maintenue à l'aide d'un treillage en fil de fer. A son intérieur, on ménagera des cheminées verticales pour assurer l'aération. Il faut, d'ailleurs, en établissant cet échafaudage de tourbe, avoir soin d'en disposer les morceaux de façon à ce qu'ils ne se tassent pas et qu'ils laissent de nombreux canaux par lesquels l'air pourra circuler.

La partie inférieure reposera sur un lit d'escarbilles ou de matériaux inertes grossiers, qui feront une sorte de drainage et permettront l'accès de l'air.

Le déversement de la solution nitrifiable devra être fait

régulièrement et par intermittences assez rapprochées. On le réalise d'une façon automatique à l'aide d'un siphon s'amorçant de lui-même, comme dans un vase de tantale, procédé qui a, d'ailleurs, été préconisé pour la répartition de l'eau d'égout à épurer sur les champs oxydants.

La solution nitrifiable devra être assez faible au moment de la mise en train. Si l'on faisait usage de solutions concentrées dès le début, la multiplication des organismes serait beaucoup plus longue à se faire; et, en particulier, le ferment nitrique, qui est très sensible aux solutions salines, se développerait péniblement et l'on obtiendrait alors surtout des nitrites.

Nous conseillons d'effectuer d'abord des arrosages avec des solutions contenant par litre $2^g,5$ de sulfate d'ammoniaque, et à raison de $200^l$ par mètre cube de tourbe et par 24 heures. Lorsque la nitrification des liquides recueillis à la partie inférieure sera complète, c'est-à-dire lorsqu'il ne restera ni ammoniaque ni nitrite, on portera successivement la concentration à $5^g$, puis à $7^g,5$. Cette période de mise en train dure près d'un mois. Après ce délai, la nitrière est en fonctionnement normal et le volume journalier des arrosages avec la solution de sulfate d'ammoniaque à 7,5 pour 100 pourra atteindre $1000^l$ par mètre cube de tourbe.

Les liquides nitrifiés sont assez pauvres en nitrate. Pour les enrichir, il faut établir une série de nitrières semblables et faire passer de l'une à l'autre les liquides nitrifiés de la précédente, additionnés après chaque passage d'une nouvelle quantité de sulfate d'ammoniaque.

La figure 4 est un schéma d'une installation de 8 nitrières semblables. Au bas de chacune d'elles, on a ménagé deux réservoirs $R_1$ et $R_2$, pouvant recevoir les liqueurs qui s'en découlent. Lorsque l'un de ces réservoirs $R_1$ est plein, on y introduit $7^{kg},5$ de sulfate d'am-

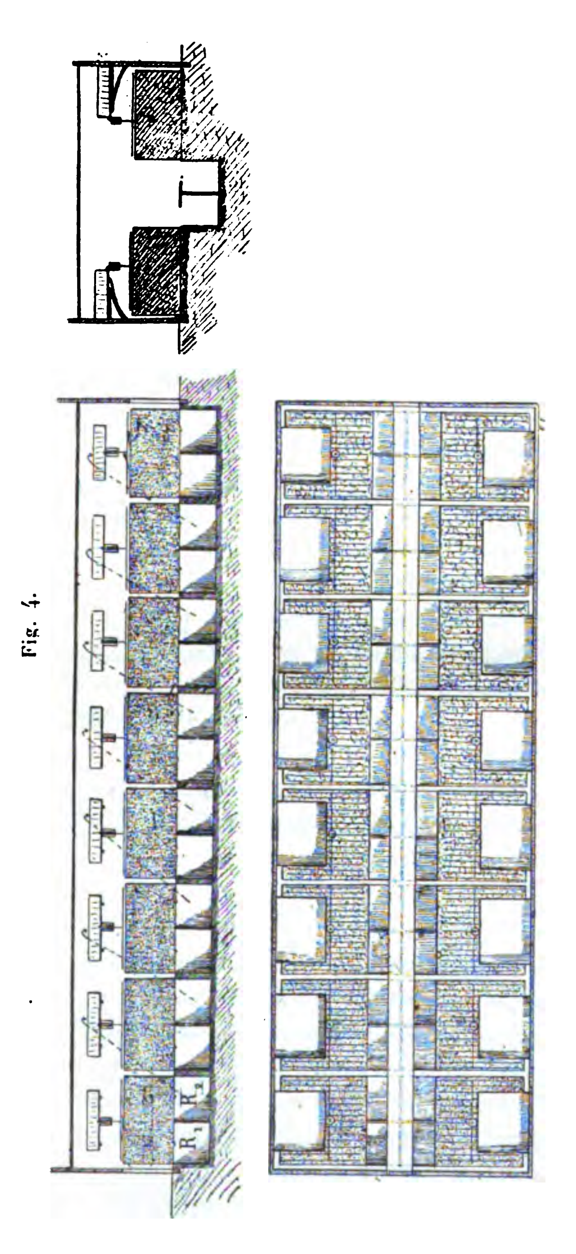



Fig. 4.

moniaque par mètre cube de liquide et on les dissout par l'agitation. Cette addition provoque, en présence du nitrate de chaux qui y existe, un abondant précipité de sulfate de chaux. Pendant qu'il se dépose, les solutions nitrifiées s'écoulent dans l'autre réservoir $R_2$ et l'on ne rencontre ainsi dans le réservoir supérieur R' que des liquides limpides et débarrassés du plâtre qui, sans cette précaution, viendraient obstruer la nitrière et la mettraient rapidement hors de service.

Par suite du fonctionnement des nitrières, le carbonate de chaux se dissout et, si l'on ne vient pas le remplacer, la provision en sera rapidement épuisée. Ce remplacement se fera en répandant à la surface de la nitrière une bouillie épaisse de craie pulvérisée, qui sera entraînée au sein de la nitrière par les arrosages. La proportion de craie à rajouter ainsi sera environ double de celle du sulfate d'ammoniaque introduit.

Les nitrières ainsi disposées sont placées dans un local clos, chauffé et maintenu à une température voisine de 26° à 27°.

Telles sont, dans leurs grandes lignes, les indications qui découlent de nos essais de laboratoire.

Pour opérer en grand, une installation mécanique sera nécessaire pour le mouvement des liquides.

## CONCLUSIONS.

Dans ce qui précède, nous avons vu que la tourbe constitue un milieu nitrifiant supérieur à tous les autres, soit qu'on l'emploie pour l'installation de nitrières terreuses, soit qu'on s'en serve pour former le support des nitrières à déversement continu du liquide ammoniacal.

D'un autre côté, la tourbe, qui constitue sur les lieux de production un combustible de minime valeur marchande, peut fournir la chaleur nécessaire à l'entretien

de la température des nitrières, ainsi que celle que demandent l'évaporation des liquides et la mise en marche des moteurs.

En outre, par la forte proportion d'azote qu'elle renferme et qu'il est possible d'extraire sous forme de sel ammoniacal, la tourbe peut fournir la matière première de la fabrication des nitrates.

Cette fabrication peut donc reposer tout entière sur l'exploitation des tourbières et, si l'on voulait la réaliser, c'est, à notre avis, sur les tourbières mêmes qu'il conviendrait de s'installer, afin de n'avoir pas à supporter les frais de transport d'une matière qui n'a qu'une valeur minime. Les tourbières de grande étendue sont nombreuses. Il en existe en France qui comportent des étendues de plusieurs milliers d'hectares.

Une installation faite sur une de ces tourbières trouverait pendant de longues années à s'alimenter en matière première, quelque développement qu'on pût donner à la fabrication du nitre. Il sera peut-être utile de fixer les idées par des chiffres; d'une tourbière de $1000^{ha}$, avec une profondeur moyenne de $2^{m}$, et une richesse de 2 pour 100 en azote, on peut obtenir $800\,000^{t}$ et $900\,000^{t}$ de nitrate de soude. En considérant l'ensemble des tourbières de France, lesquelles contiennent un stock énorme d'azote immobilisé à un état inerte, nous pouvons multiplier ce chiffre par 300 ou 400. On arrive ainsi à une évaluation qui montre que l'azote des tourbières existant en France permettrait d'obtenir des quantités de nitrates beaucoup supérieures à celles qu'ont contenu les gisements du Chili, considérés avant leur exploitation.

La France est relativement pauvre en tourbières. Dans d'autres pays, ceux du Nord surtout, tant en Europe qu'en Asie et en Amérique, les surfaces occupées par les tourbières sont incomparablement plus grandes. Il y a là une réserve d'azote qui peut suffire pendant de longs

siècles à la consommation qu'on voudrait en faire pour la production des nitrates, quelque considérable que celle-ci pût devenir.

Il n'y a donc pas à s'inquiéter de l'épuisement plus ou moins prochain des gisements de nitrate de soude, puisqu'on peut produire, par l'intervention microbienne, et à l'aide d'une matière que la nature nous offre, en quantité presque illimitée, le nitrate nécessaire aux besoins de l'humanité.

En revenant à l'idée première qui nous a guidés dans le cours de ce travail, celle de l'approvisionnement en nitre nécessaire à la défense nationale, nous voyons que, dans le cas où la France ne serait pas en mesure de s'approvisionner aux gisements de nitrate du Chili ou de l'Inde, comme elle le fait actuellement, elle pourrait arriver, par l'installation de nitrières, à action rapide et à hauts rendements, à produire tout le nitre qui lui serait nécessaire, et que, par suite, elle ne serait pas, du fait d'un empêchement aux arrivages d'outre-mer, dans l'impossibilité de fabriquer ses munitions de guerre.

# TABLE DES MATIÈRES,

## TOME XI (8e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XI DE LA 8e SÉRIE.

39191 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.